

N° D'ORDRE :

63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAUL MION

Assistant à la Faculté des Sciences
de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du système quaternaire : eau, acide acétique, alcool éthylique, acétate d'éthyle.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 Octobre 1938 devant la Commission d'examens

MM. GODECHOT	<i>Président.</i>
GAY	} <i>Assesseurs.</i>
BOUHET	



MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

—
1938

**Contribution à l'étude
du système quaternaire :
eau, acide acétique, alcool éthylique,
acétate d'éthyle.**

N° D'ORDRE :
63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

(mention Sciences)

PAR

PAUL MION

Assistant à la Faculté des Sciences
de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du système quaternaire : eau, acide acétique, alcool éthylique, acétate d'éthyle.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1938 devant la Commission d'examens

MM. GODECHOT	<i>Président.</i>
GAY	} <i>Assesseurs.</i>
BOUHET	



MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1938

FACULTE DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

MM.

Doyen M. GODECHOT, Correspondant de l'Institut, Professeur
de Chimie.

Doyen honoraire ... S. DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires ... { E. FABRY, O. DUBOSQ, J. CURIE, F. BEAULARD
DE LENAIZAN, E. BATAILLON, R. JACQUES,
J. PAVILLARD, J. CABANNES et E. CHATTON.

Maître de Conférences honoraire F. MOURGUES.

MM.

<i>Professeurs</i> . . .	{	G. REBOUL	Physique.
		E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures
		L. GAY	Chimie.
		J. SOULA	Mathématiques.
		E. CARRIÈRE	Chimie.
		J. DURAND	Chimie.
		L. EMBERGER	Botanique.
		Ch. BOUHET	Physique.
P. MATHIAS.....	Zoologie et Biologie générale.		
M. THORAL	Géologie		

MM.

Maîtres de Conférences. F. VASILESCO..... Mathématiques.
O. TUZET (Mlle) Zoologie
P. CHATELAIN Minéralogie.

MM.

Secrétaire A. BABY.

Secrétaire honoraire... L. DUBOIS.



Membres du Jury :

MM. GODECHOT..... *Président.*

GAY

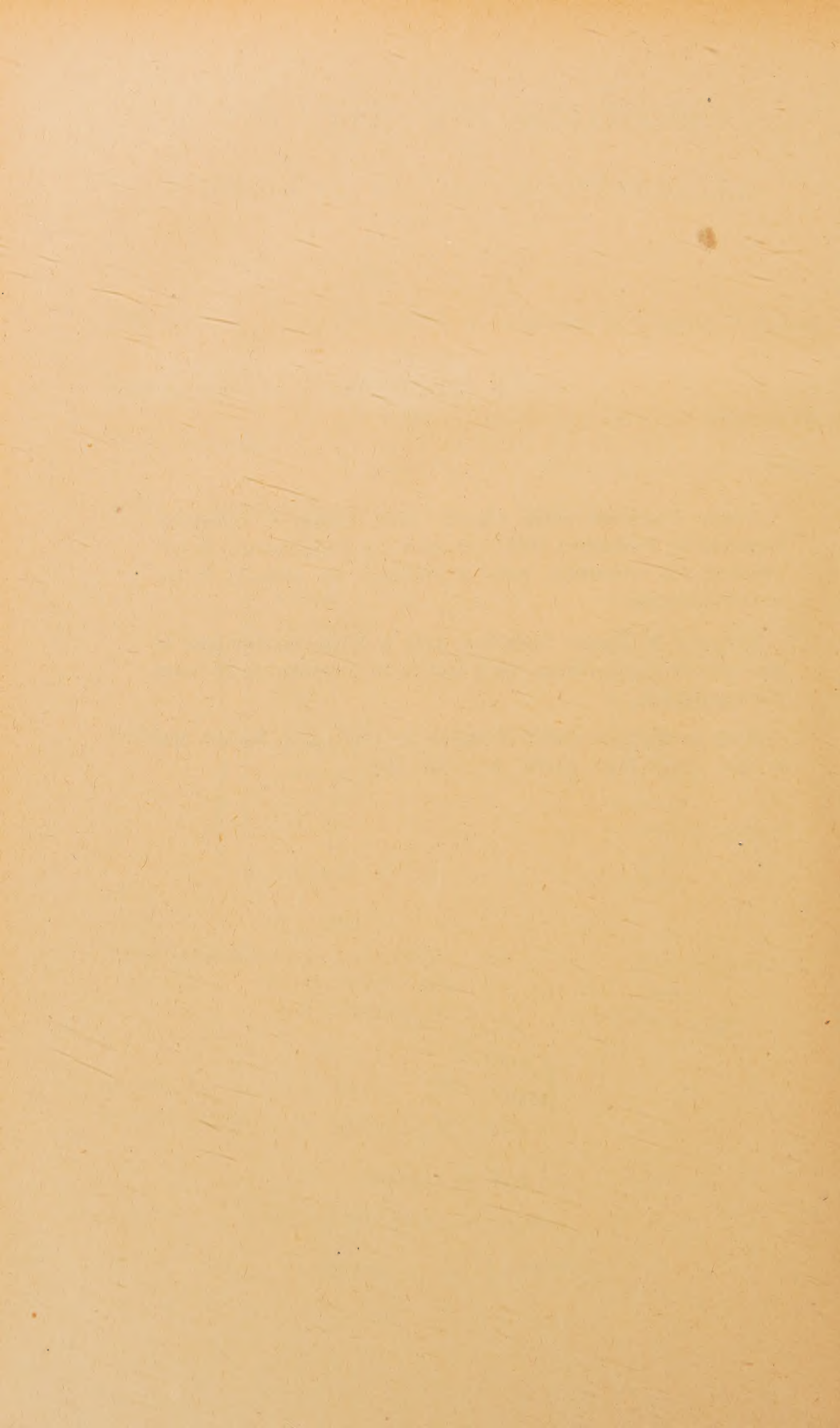
BOUHET

} *Assesseurs.*

Avant d'exposer notre travail, nous tenons à remercier Monsieur le Professeur Gay, qui en a été l'inspirateur, et qui pendant son exécution, nous a prodigué ses conseils et ses encouragements.

Monsieur le Doyen Godechot nous a toujours témoigné la plus grande bienveillance, qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous remercions enfin Monsieur le Professeur Bouhet qui a bien voulu faire partie de notre jury.

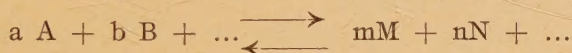


INTRODUCTION ET GÉNÉRALITÉS

Lorsqu'on étudie, en chimie physique, les équilibres en milieu homogène liquide, on démontre, par des considérations thermodynamiques, la loi d'action de masse ou de Guldberg et Waage :

$$\frac{\alpha^a \beta^b \dots}{\mu^m \nu^n \dots} = K$$

ou K est une constante caractéristique de l'équilibre chimique :



considéré, qui ne dépend que de la température.

α , β , μ , ν sont les teneurs moléculaires (rapportées à une molécule totale du mélange) des divers constituants A , B , ..., M , N , ...

Les auteurs vérifient généralement l'exactitude de leurs raisonnements sur les résultats obtenus dans l'étude de l'estérification. C'est ainsi que la réaction bien connue de l'acide acétique sur l'alcool éthylique, permet de déterminer la constante d'équilibre, par la mesure des quantités d'acétate d'éthyle formé.

On trouve pour cette constante K , une valeur $0,265 + 0,045$ sinon fixe, du moins variant dans un intervalle assez étroit. On en conclut d'habitude à la vérification de la théorie. Or, pour établir thermodynamiquement la loi d'action de masse en milieu homogène liquide, on est obligé de poser l'hypothèse que les corps en réaction donnent une solution idéale.

Solutions idéales.

On sait que Linebarger (1) puis Zawidzki (2), ont constaté expérimentalement, que pour certains mélanges binaires, si on exprime la composition de la phase liquide en fractions de molécules grammes pour une molécule gramme totale, à température constante, les tensions de vapeur totales et partielles sont représentées, sur le graphique composition pression, par des lignes droites. Ils ont appelé de telles solutions, solutions idéales.

Ces solutions idéales sont donc caractérisées par cette propriété, qu'à température constante, leurs tensions de vapeur partielles par rapport à l'un quelconque de leurs constituants sont proportionnelles aux teneurs moléculaires du constituant considéré dans ces solutions.

Ces mélanges peuvent d'ailleurs être formés d'un nombre quelconque de constituants.

On démontre, que seuls devraient donner des solutions idéales, les liquides qui se mélangent sans produire aucun effet volumétrique ni thermique. L'expérience montre que les corps qui donnent des solutions pratiquement idéales se mélangent en donnant des effets volumétriques et thermiques faibles et sont surtout ceux qui, à l'état liquide, ne sont ni polymérisés ni dissociés, sont normaux.

Il semble qu'une condition nécessaire, mais non suffisante pour qu'une solution soit pratiquement idéale, est qu'elle soit formée d'un mélange de corps normaux suffisamment éloignés de leur point critique et ne réagissant pas chimiquement entre eux.

Un mélange des constituants A.B... réagissant les uns sur les

(1) Linebarger, *J. am. Chem. soc.*, 17-615-690, 1895. *Chem. News.*, 70-52, 1894. *Chem. News.*, 2-167-182-196-212-231-238-290-263, 1895. *Fortsche d. phys.*, 51 (2) 387, 1895.

(2) Zawidzki, *Z. ph. Ch.*, 35-129, 1900.

autres pour donner les corps M.N... suivant l'équation d'équilibre



ne sera donc pas une solution idéale par rapport aux constituants A.B...M.N...

Mais à l'équilibre, le système formé par les corps A.B... M.N... mélange dont nous pouvons connaître la composition moléculaire, pourra être une solution pratiquement idéale.

Une telle solution, qui n'est pas idéale par rapport à ses constituants indépendants, mais qui est pratiquement idéale par rapport à l'ensemble des espèces chimiques qui y sont contenues, est appelée solution quasi idéale (3), et la loi de Guldberg et Waage lui est applicable.

Or, l'eau, l'alcool éthylique et l'acide acétique sont des liquides anormaux ; l'eau et l'acétate d'éthyle sont à peu près insolubles l'un dans l'autre. Ces quatre corps ne peuvent donc pas donner de solutions idéales, et leur mélange (l'équilibre chimique étant réalisé) ne peut constituer une solution quasi idéale à laquelle s'applique la formule de Guldberg et Waage.

On peut penser cependant que parmi tous les mélanges d'eau, d'alcool éthylique, d'acide acétique et d'acétate d'éthyle, il y en a tout un ensemble qui se rapproche assez de solutions idéales pour justifier dans une certaine mesure l'application de la loi d'action de masse, et pour expliquer le bon accord entre l'expérience et la théorie dans ce cas particulier.

C'est ce que nous avons voulu vérifier.

Pour cela, nous avons déterminé les points d'ébullition à la pression normale du système, eau, alcool éthylique, acétate d'éthyle, acide acétique, ainsi que pour chaque mélange binaire, ternaire ou quaternaire, considéré la composition des deux phases, liquide et vapeur en équilibre à la température d'ébullition.

(3) Gay, *Cours de Chimie physique*, tome II, livre II, p. 390. Hermann et Cie, Paris 1934.

Représentation graphique.

Nous avons utilisé le mode de représentation imaginé par Schreinemaker.

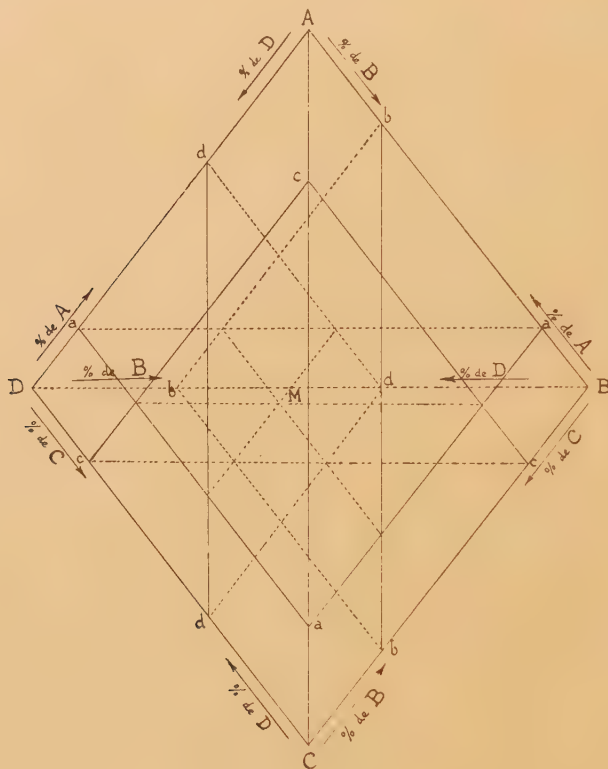


FIG. 1.

Les quatre sommets A B C D d'un tétraèdre régulier (fig. 1) représentent les quatre constituants A B C D du système ; les arêtes AB, AC, AD... les mélanges binaires, AB, AC, AD... les faces ABC, ABD... les mélanges ternaires ABC, ABD...

Ces conventions imposent de compter sur les arêtes du tétraèdre les pourcentages des constituants dans un sens déter-

miné. Le point représentatif d'un mélange quaternaire, contenant les pourcentages moléculaires ou pondéraux a, b, c, d , ($a+b+c+d = 100$) des quatre constituants A, B, C, D, sera fixé en position de la façon suivante. Par le point $a\%$ des arêtes AB, AC, ou AD, on fera passer un plan parallèle à la face BCD. Par le point $b\%$ d'une arête BA, BC ou BD, on mènera un plan parallèle à face ACD, et par le point $c\%$ d'une arête CA, CB ou CD, on mènera un plan parallèle à la face ABD. Ces trois plans se couperont en un point représentatif du mélange quaternaire considéré ; par ce point passe le plan parallèle à la face ABC passant par le point $d\%$ d'une arête DA, DB ou DC, puisque on a $a+b+c+d =$ longueur de l'arête du tétraèdre, c'est-à-dire $a+b+c+d = 100$ grammes ou 100 molécules grammes.

La position du point représentatif d'un mélange binaire, ternaire ou quaternaire, est ainsi fixée sur ou dans le tétraèdre de référence. Ce point représentatif sera affecté d'un indice qui représentera la valeur, pour le mélange représenté par le point, de la propriété étudiée (densité, indices de réfraction, etc...).

Les points qui auront le même indice seront pour les faces du tétraèdre, sur des courbes d'isoindice (courbes d'isodensité par exemple) et pour les mélanges quaternaires, à l'intérieur du tétraèdre, sur des nappes d'isoindice (nappes d'isodensités par exemple).

En choisissant convenablement la composition des mélanges étudiés, on pourra obtenir des sections planes de ces nappes, courbes qui permettront de préciser la forme des nappes considérées.

CHAPITRE I

COURBES ET NAPPES DE TROUBLE

Nappes de trouble.

La première étude à effectuer consistait à déterminer la frontière entre la région du tétraèdre de référence, dans laquelle les mélanges binaires, ternaires ou quaternaires des constituants du système sont homogènes, et celle dans laquelle ces mélanges se séparent en deux phases liquides.

La solubilité réciproque de l'eau et de l'acétate d'éthyle a déjà été étudiée par Merrimann (4) entre 0° et 60°, par Glastone et ses collaborateurs (5) (solubilité de l'acétate dans l'eau entre 0° et 50°), par Schlesinger et Kubasowa (6) (solubilité de l'acétate dans l'eau entre 15° et 50°). Les résultats obtenus par ces divers auteurs concordent bien.

Seidell (7) et Bancroft (8) ont étudié la solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'alcool aqueux ; le premier à 25°, le second à 0°.

(4) Merrimann, *J. Chem. soc.*, 103-1776-1784, 1913.

(5) Glastone and Collaborators, *J. Chem. soc.*, 127-2660, 1925.

(6) Schlesinger et Kubasowa, *Z. Phys. Chem.*, 142-25, 1929.

(7) Seidell Bull, 67, *Hygienic Laboratory*, U.-S. Public Health service 1910..

(8) Bancroft, *Phys. Rev.*, 3.

Les résultats de ces deux auteurs sont très éloignés les uns des autres. Il ne semble pas que la différence entre les températures, auxquelles ont été faites ces deux séries d'expériences, suffise à expliquer cet écart.

Nous avons complété cette étude par la détermination des courbes de solubilité à 0°, 15° et 30° pour les systèmes ternaires, eau, acétate, alcool et eau acétate, acide. Enfin, nous avons déterminé une série de points sur les nappes de louche à 0°, 15° et 30° du système quaternaire, eau, alcool, acétate, acide.

Nous nous sommes servis pour ces expériences d'alcool à 95° que nous avons redistillé. Nous avons pris la densité de cet alcool pour en connaître le titre exact. L'acide acétique, était de l'acide pur cristallisable. Nous l'avons redistillé, en ne conservant que les parties moyennes du distillat. Nous achevions la purification par cristallisation fractionnée, jusqu'à point de fusion constant 16°6. L'acétate d'éthyle passait à la distillation à 77°, 77°2 sous 760 mm. de pression. Sa densité à 0° était 0,9244.

Le bureau des étalons physicochimiques donne comme point d'ébullition de l'acétate d'éthyle, 77°15 et comme densité à 0°, 0,92453 (9).

Nous avons utilisé la méthode classique d'apparition et de disparition du louche par variation de la température. Nous opérions en tubes scellés. Un thermomètre contrôlé au degré, servait de support au tube contenant le mélange.

A l'aide du thermomètre, nous agitions le tube (et son contenu) ainsi que le bain à température lentement variable dans lequel ce tube était plongé. Le thermomètre nous permettait d'apprécier facilement le demi-degré, précision suffisante.

(9) Timmermann et Mme Hernault-Roland, *J. Chim. Phys.*, 37-429, 1930.

Systèmes ternaires.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le Tableau I.
Système eau, acétate d'éthyle, alcool éthylique, courbe de trouble à 0°, 15° et 30°.

à 0°			à 15°			à 30°		
<i>Eau</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acétate</i>	<i>Eau</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acétate</i>	<i>Eau</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acétate</i>
90,00	0	10,00	91,70	0	8,30	92,90	0	7,10
84,39	6,26	9,35	84,53	6,95	8,52	84,61	6,96	8,43
71,88	17,52	10,60	75,55	13,35	10,10	75,70	13,20	11,10
63,87	21,13	15,00	70,40	17,15	12,45	68,00	16,60	15,40
48,50	23,80	27,70	60,36	19,44	20,20	56,20	18,60	25,20
28,00	21,60	50,40	43,30	21,20	35,50	39,45	19,35	41,20
17,70	17,64	64,66	32,50	20,30	47,20	36,20	19,15	44,65
7,20	8,75	84,05	8,20	8,65	83,15	9,20	8,56	82,24
2,26	0	97,74	2,82	0	97,18	3,42	0	96,48

Système eau, acétate d'éthyle, acide acétique, courbe de trouble à 0°, 15° et 30°.

à 0°			à 15°			à 30°		
<i>Eau</i>	<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>	<i>Eau</i>	<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>	<i>Eau</i>	<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>
90,0	0	10,0	91,7	0	8,3	92,90	0	7,1
79,8	9,10	11,10	80,54	9,20	10,26	81,15	9,25	9,60
73,4	13,7	12,9	74,0	13,80	12,20	74,34	13,86	11,80à
67,3	17,1	15,6	67,50	17,15	15,35	67,70	17,20	15,10
58,95	20,20	20,85	58,12	20,13	21,15	58,30	20,00	21,70
50,90	21,85	27,25	50,20	21,60	28,20	49,40	21,20	29,40
47,50	22,25	30,25	48,90	21,70	29,40	50,40	21,00	28,60
29,70	22,40	47,90	31,20	21,90	46,90	32,90	21,40	45,70
15,70	17,50	66,80	16,80	17,30	65,90	17,88	17,05	65,07
7,75	8,98	83,47	8,15	8,95	82,90	8,80	8,85	82,35
2,26	0	97,74	2,82	0	97,18	3,42	0	96,48

Système quaternaire.

Pour composer les mélanges quaternaires que nous avons étudiés, nous avons préparé quatre mélanges binaires d'acide acétique et d'acétate d'éthyle à 10,21 %, 21,6 %, 28,2 % et 40,26 % d'acide acétique.

En prenant un poids connu d'un de ces mélanges et en ajoutant un poids connu d'un alcool aqueux d'un titre donné, on obtenait le mélange quaternaire, dont on déterminait la température de louche.

Les points représentatifs des quatre séries de mélange ainsi obtenus se trouvent dans quatre plans passant par l'arête alcool eau du tétraèdre de référence, et respectivement par les points 10,21 %, 21,6 %, 28,2 %, 40,26 % de l'arête acide acétate. Les points de louche sont sur les sections planes, par ces plans, des nappes de louches aux températures considérées.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le Tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

Mélange acide, acétate, à 10,21 % acide

0°				15°				30°			
Eau	Alcool	Acide	Acétate	Eau	Alcool	Acide	Acéta.	Eau	Alcool	Acide	Ac
80,3	9,4	1,0	9,3	80,1	9,3	1,1	9,5	78,85	9,25	1,15	
75,1	13,9	1,1	9,9	73,4	13,6	1,3	11,7	72,0	13,3	1,5	1
68,4	17,9	1,4	12,3	66,3	17,2	1,7	14,8	63,2	16,4	2,1	1
59,5	20,3	2,1	18,1	53,3	18,2	2,9	25,6	48,1	16,4	3,6	3
47,6	20,4	3,3	28,7	40,3	17,3	4,3	38,1	35,7	15,3	5,0	4
33,5	18,8	4,9	42,8								
10,2	4,4	8,8	76,7	11,8	5,0	8,5	74,7	13,65	5,85	8,3	7
9,1	2,3	9,1	79,5	10,0	2,6	9,0	78,4	11,4	3,0	8,8	7
8,4	1,0	9,3	81,3	8,95	1,05	9,25	80,75	9,75	1,15	9,1	7

Mélange acide, acétate, à 21,6 % d'acide

78,6	9,0	2,7	9,7	78,3	9,0	2,75	9,95	78,05	8,95	2,8	1
72,0	13,5	3,1	11,1	70,0	13,1	3,65	13,25	66,90	12,60	4,4	1
66,05	16,15	3,8	14,0	60,25	14,85	5,4	19,5	51,3	12,5	7,8	2
55,1	16,9	6,05	21,95								
24,2	7,4	14,8	53,6								
21,3	5,20	15,9	57,6	24,4	6,0	15,0	54,6	28,7	7,0	13,9	5
18,95	3,55	16,7	60,8	32,2	4,2	15,9	57,7	21,7	4,6	15,3	5
18,20	2,10	17,2	62,5	19,6	2,2	16,9	61,3	20,5	2,35	16,65	6

Mélange acide, acétate, à 28,2 % acide

Eau	Alcool	Acide	Acétate	Eau	Alcool	Acide	Acétate	Eau	Alcool	Acide	Acétate
7,0	8,5	4,1	10,4	76,6	8,5	4,2	10,7	75,95	8,4	4,4	11,25
1,2	12,4	4,6	11,8	67,9	11,9	5,7	14,5	63,0	11,0	7,3	18,7
4,3	14,3	6,0	15,4								
8,3	8,5	15,0	38,2								
1,7	5,5	17,7	45,1	38,0	6,6	15,7	39,7	44,6	7,8	13,4	34,2
7,7	3,1	19,5	49,7	21,9	3,3	18,8	48,0	33,4	3,7	17,7	45,2

Mélange acide, acétate, à 40,26 % acide.

7,8	4,4	7,2	10,6	78,0	4,4	7,10	10,5	78,2	4,4	7,0	10,4
1,9	5,5	7,9	11,7	74,6	5,5	8,00	11,9	74,2	5,5	8,2	12,1
9,8	7,8	9,0	13,4	61,7	6,9	12,60	18,8				
4,05	6,25	15,2	22,5								
1,1	3,8	18,2	26,9	53,5	3,9	17,3	25,3	56,7	4,2	15,7	13,4
9,2	2,8	19,3	28,7	51,3	2,9	18,4	27,4				

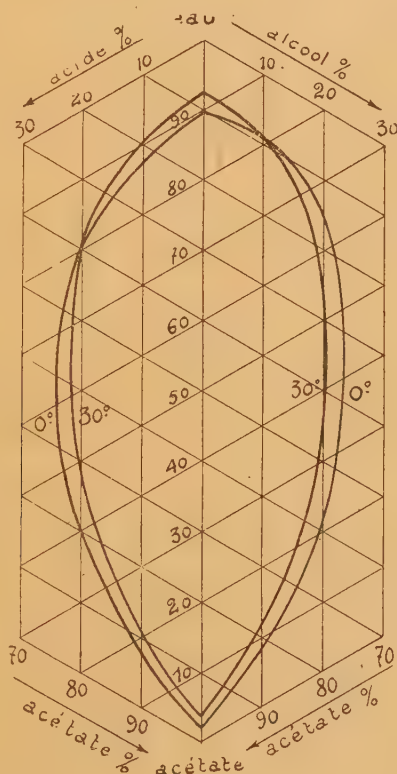
Ces résultats sont représentés graphiquement sur les figures 2 et 3.

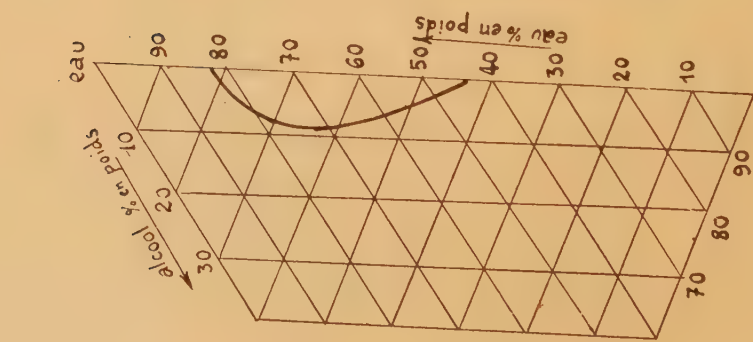
FIG. 2.

Systèmes ternaires :

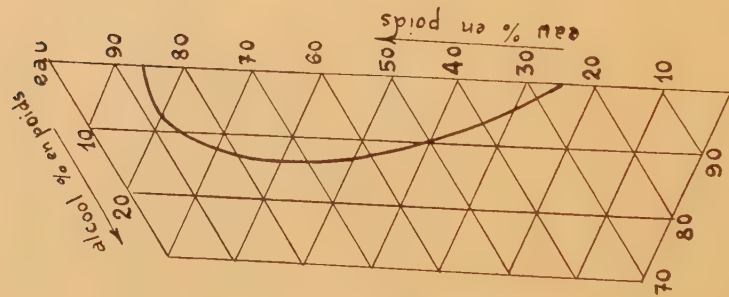
{ eau. alcool. acétate.
 { eau. acide. acétate.

miscibilité à 0° et à 30°.

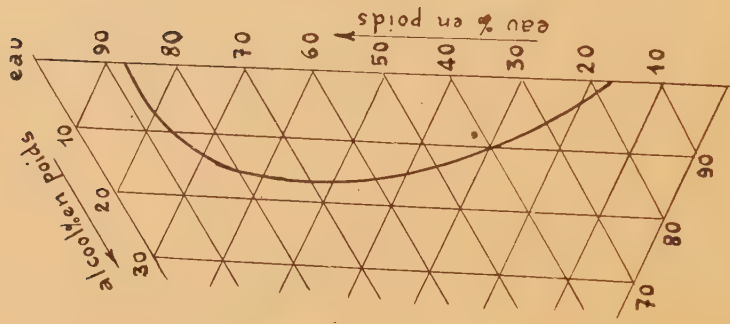




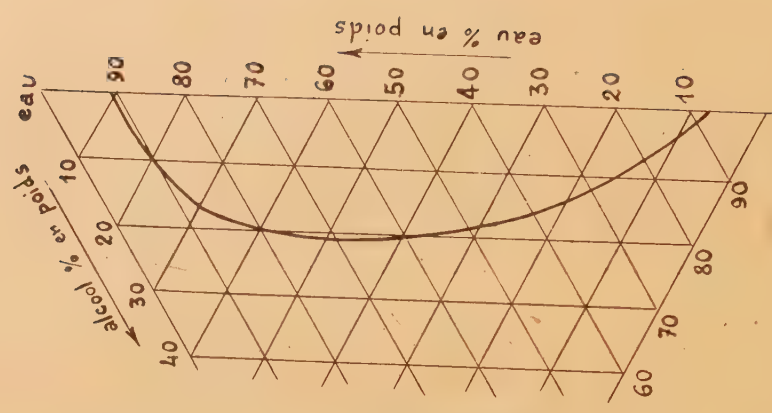
acide + acétate
acide 40.26%



acide + acétate
acide 28.2%



acide + acétate
acide 21.6%



acide + acétate
acide 10.2%

FIG. 3.

Système quaternaire : eau, alcool éthylique, acide acétique, acétate d'éthyle.
Sections planes de la surface de miscibilité à 0°.

Sur la figure 2, nous avons les courbes de miscibilité à 0° et à 30° pour les systèmes eau, acétate, alcool et eau, acétate acide. Les deux faces correspondantes du tétraèdre de référence sont rabattues sur le plan de la figure.

Sur la figure 3, nous avons les sections de la surface de trouble pour le système quaternaire à 0° par les plans passant par l'arête eau, alcool, et respectivement par les points 10,21 %, 21,6 %, 28,2 % et 40,26 % de l'arête acétate, acide.

Les résultats que nous avons obtenus pour le système eau, acétate, sont voisins de ceux obtenus par Merrimann. Pour le système eau, acétate, alcool, nous retrouvons à 0° les valeurs obtenues par Bancroft, assez éloignées des solubilités trouvées par Seidell.

Trouble des systèmes ternaires au point d'ébullition.

Nous avons de plus déterminé par la même méthode, les courbes de miscibilité pour les deux systèmes eau, acétate, alcool, et eau, acétate, acide, au voisinage du point d'ébullition de ces mélanges.

Nous avons opéré à 70°5.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

TABLEAU III

<i>Eau</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acétate</i>	<i>Eau</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acétate</i>
93,7	0	6,3	40,4	16,9	42,7
83,5	7,3	9,2	24,9	15,6	59,5
71,8	12,9	15,3	17,1	12,4	70,5
59,4	15,7	24,9	6,8	0	93,2

<i>Eau</i>	<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>	<i>Eau</i>	<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>
82,1	8,5	9,4	28,9	18,4	52,7
74,2	13,1	12,7	20,7	15,5	63,8
50,8	18,9	30,3	11,8	8,5	79,7

Cette température 70°5, est le point d'ébullition des mélanges hétérogènes d'eau et d'acétate d'éthyle. Elle est inférieure aux points d'ébullition des mélanges eau, acétate, acide, de la courbe de louche qui s'échelonnent comme nous le verrons plus loin entre 70°5 et 75°.

Mais on voit, d'après les résultats que nous avons obtenus, que l'influence de la température sur la solubilité est assez faible ; on a, à 0° : eau 38,6 ; à 30° : 39,2 ; à 70°5 : 40,8.

acétate	38,6	39,2	40,8
acide	22,8	21,6	18,4

Couches conjuguées.

A cette même température 70°5, nous avons déterminé la composition des phases en présence, pour les mélanges ternaires, de façon à fixer la direction des droites conjuguées.

Pour le système eau, alcool, ester, nous mettions, dans un ballon muni d'un bon agitateur, des quantités des trois constituants telles que le volume des deux couches fut à peu près le même.

Le ballon étant placé dans un thermostat réglé au 1/10° de degré, le mélange était agité pendant vingt à trente minutes, puis abandonné au repos, toujours dans le thermostat, un temps suffisant pour que la séparation des deux phases soit complète.

Nous prélevions alors avec une pipette, une portion de chacune des couches ainsi maintenues à 70°5. Les échantillons prélevés étaient pesés après refroidissement, additionnés d'un poids connu d'alcool absolu, de façon à les rendre à nouveau homogènes à la température ordinaire, et analysés de la manière que nous indiquons plus loin.

Voici les résultats que nous avons obtenus pour le système eau, alcool, acétate.

TABLEAU IV

couche inférieure			couche supérieure		
<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Eau</i>	<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Eau</i>
7,1	3,6	89,3	89,1	2,8	8,1
8,4	6,2	85,4	83,4	5,9	10,7
11,4	9,9	78,7	76,8	9,7	13,5
14,1	12,5	72,4	68,1	13,0	18,9
17,4	14,4	68,3	58,8	15,1	26,1

Pour le système eau, acide, ester, les résultats sont moins sûrs du fait de la saponification. Cette action de l'eau sur l'acétate est négligeable dans le cas du système eau, alcool, acétate, comme le prouve le dosage de l'acidité libre du mélange après l'opération.

Mais la vitesse de saponification est augmentée par la présence de l'acide acétique. On s'en rend compte lorsqu'on détermine les points de louche pour ce système. Si après avoir déterminé la température de trouble d'un mélange, eau, acide, ester, on abandonne le mélange pour refaire la détermination deux à trois heures après, on constate que la température de louche a changé. Nous avons réduit autant que possible cette cause d'erreur, en opérant le plus rapidement possible et en diminuant autant que faire se pouvait, la durée du chauffage. Voici les résultats obtenus :

Couche inférieure			Couche supérieure		
<i>Acétate</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	<i>Acétate</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>
10	9	81	88	4	8
7,5	4,5	88	91	2	7
20	17	63	70	13	17

Ces résultats sont en bon accord avec la courbe de louche, si l'on tient compte des causes d'erreur provenant de la difficulté à séparer ces phases au voisinage de leur point d'ébullition, chacune d'elles se séparant par refroidissement en deux phases dans la pipette qui sert au prélèvement.

CHAPITRE II

DENSITÉS

Nous avons dû mettre au point une méthode d'analyse des mélanges d'eau, d'alcool éthylique, d'acide acétique et d'acétate d'éthyle.

On peut déterminer facilement la teneur en acide et acétate d'un tel mélange. Reste à connaître la teneur en eau ou en alcool pour avoir la composition du mélange.

Nous avons d'abord essayé de doser directement l'alcool par voie chimique. L'oxydation, par le bichromate de potasse en milieu fortement sulfurique, transforme l'alcool éthylique en acide acétique. On peut donc, en prenant une solution de bichromate titrée, doser l'alcool contenu dans un liquide. En réalité, cette méthode ne s'applique qu'à des liquides à faible teneur alcoolique, et son emploi n'était guère pratique pour nous qui avions affaire à des mélanges d'une richesse alcoolique très variable.

La méthode de Fischer et Schmidt (10) consiste à former à froid l'ester nitreux de l'alcool par l'action d'une solution acétique de nitrite de soude. L'estérification est très rapide. Cette réaction est spécifique de la fonction alcoolique.

(10) Fischer et Schmidt, *Bericht der D. Chem. G.*, 57-693, 1926, et 59-679, 1927.

Les aldéhydes, les cétones, les esters ne réagissent pas ; tous les alcools libres (méthylique, éthylique, amylique) sont estérifiés.

Le nitrite alcoolique, très volatil, est entraîné par un courant de CO_2 , débarrassé par une solution de bicarbonate de soude du peroxyde d'azote dégagé par le nitrite en milieu acide.

Les vapeurs de nitrite purifiées (contenant le bioxyde d'azote NO non absorbé) sont saponifiées par l'acide chlorhydrique dilué, et l'acide nitreux libre formé décompose l'iodure de potassium dissous dans l'acide chlorhydrique.

Pour mettre en œuvre cette méthode, il faut un appareil assez compliqué, à joints rodés ; elle est longue et se prêtait mal à l'analyse de nos mélanges dans lesquels les quantités d'alcool étaient très variables.

Nous avons préféré joindre au dosage de l'acide et de l'acétate, la détermination d'une propriété physique du mélange, la densité. Nous avons ainsi les trois relations nécessaires pour connaître la composition du mélange étudié.

Nous avons déterminé la densité de mélanges connus d'acétate, d'eau, d'alcool et d'acide, de façon à construire un réseau de courbes d'isodensité, nous permettant d'analyser un mélange de composition quelconque.

Pour toutes ces mesures nous avons employé de l'acétate d'éthyle desséché sur le chlorure de calcium et l'anhydride phosphorique, comme l'indiquent Wade et Merrimann (11), on arrive ainsi après plusieurs distillations à un acétate passant entre $77^{\circ}1-77^{\circ}2$, à la pression normale (Merrimann indique $77^{\circ}16$) et dont la densité à 0° était 0,92445 (Merrimann indique 0,92454).

Comme acide acétique, nous avons pris de l'acide pur cristallisable. Nous l'avons distillé, en ne retenant que les fractions moyennes, puis purifié par cristallisation fractionnée jusqu'à point de fusion constant. Le point de fusion de cet acide était $16^{\circ}6$. Dans la plupart des cas nous avons pris de l'alcool éthy-

(11) Wade et Merrimann, *J. of. Chem. soc.*, 1012-2433, 1912.

lique à 95°. Nous déterminions sa densité pour connaître son titre exact. Quand nous avions besoin d'alcool absolu, nous prenions l'alcool absolu du commerce ; après l'avoir desséché sur la baryte caustique, nous le distillions sur le calcium métallique. La densité à 0° de l'alcool absolu ainsi préparé était de 0,8065 (Merrimann (12) indique 0,80639). Notre alcool contenait donc 0,08 % d'eau.

Nous nous sommes servis de divers pycnomètres d'une capacité de 20 cm³ environ. Le pycnomètre rempli du mélange en expérience était maintenu pendant une demi-heure dans un bain dont la température était fixe à 0°1 près. Le ménisque du liquide était alors amené au niveau du trait de jauge, puis, le pycnomètre essuyé au papier Joseph, était abandonné une demi-heure dans la cage de la balance avant la pesée au 1/10^e de milligramme.

On peut en opérant ainsi estimer exacte la quatrième décimale, précision bien suffisante pour le but que nous nous proposons.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-après :

(12) Merrimann, *J. of. Chem. soc.*, 103-1775, 1913.

SYSTÈMES TERNAIRES

TABLEAU VI

Système alcool éthylique, acide acétique, acétate d'éthyle

Acide	Alcool	Acétate	d_o^4	V_o	d_{15}^4	V_{15}	d_{30}^4	V_{30}
0	0	100	0,9244		0,9065		0,8881	
14,3	0	85,7	0,9447	1,0592	0,9264	1,0794	0,9090	1,1001
24,7	0	75,3	0,9584	1,0434	0,9408	1,0629	0,9234	1,0828
38,8	0	61,2	0,9781	1,0223	0,9605	1,0411	0,9467	1,0563
59,9	0	40,1	1,0094	0,9906	0,9913	1,0088	0,9742	1,0265
78,0	0	22,0	1,0365	0,9647	1,0192	0,9811	1,0023	0,9977
89,8	0	10,2	1,0553	0,9476	1,0381	0,9633	1,0214	0,9702
100,0	0	0	1,0715	0,9332	1,0549	0,9480	1,0387	0,9627
14,7	9,8	75,5	0,9322	1,0727	0,9147	1,0932	0,8977	1,1140
29,7	8,1	62,2	0,9553	1,0468	0,9380	1,0661	0,9209	1,0858
41,1	6,4	49,5	0,9791	1,0214	0,9613	1,0402	0,9445	1,0587
55,1	5,1	39,4	0,9962	1,0038	0,9789	1,0215	0,952	1,039
74,9	2,3	22,2	1,0283	0,97248	1,0110	0,9891	0,9943	1,0057
88,9	1,3	9,8	1,0526	0,9500	1,0354	0,9658	1,0183	0,9820
	23,7	76,3	0,8929	1,1199	0,8761	1,1414	0,8591	1,1640
16,9	19,7	63,4	0,9221	1,0845	0,9053	1,1046	0,8888	1,1251
28,6	16,9	54,5	0,9420	1,0616	0,9253	1,0807	0,9088	1,1003
43,8	13,3	42,9	0,9682	1,0328	0,9515	1,0509	0,9351	1,0694
58,7	9,8	31,5	0,9947	1,0053	0,9779	1,0226	0,9613	1,0402
76,8	5,5	17,7	1,0778	0,9729	1,0115	0,9886	0,9945	1,0055
89,1	2,6	8,3	1,0518	0,9507	1,035	0,9665	1,0183	0,9820
	43,2	56,8	0,8683	1,1516	0,8527	1,1727	0,8416	1,1882
10,5	38,7	50,8	0,8882	1,1258	0,8718	1,1469	0,8568	1,1672
30,4	30,1	39,5	0,9268	1,0790	0,9104	1,0984	0,8949	1,1164
44,2	24,1	31,7	0,9539	1,0483	0,9379	1,0662	0,9221	1,0845
64,0	15,6	20,4	0,9950	1,0050	0,9785	1,0219	0,9625	1,0389
82,8	7,4	9,8	1,0346	0,9665	1,0178	0,9825	1,0016	0,9984
91,8	3,6	4,6	1,0543	0,9484	1,0373	0,9640	1,0210	0,9794
0,0	64,4	35,6	0,8452	1,1832	0,8307	1,2039	0,8149	1,2272
11,9	56,7	31,4	0,8692	1,1505	0,8545	1,1702	0,8399	1,1906
23,8	49,1	27,1	0,8942	1,1183	0,8792	1,1374	0,8645	1,1568
41,1	38,0	20,9	0,9317	1,0733	0,9163	1,0913	0,9012	1,1097
56,7	27,9	15,4	0,9676	1,0335	0,9517	1,0507	0,9363	1,0680
82,9	11,0	6,1	1,0300	0,9709	1,0134	0,9869	0,9974	1,0026
91,2	5,7	3,1	1,0506	0,9518	1,0336	0,9674	1,0175	0,9828
	83,8	16,2	0,8247	1,2135	0,8115	1,2322	0,7975	1,2539
9,4	73,9	14,7	0,8445	1,1842	0,8306	1,2040	0,8171	1,2238
27,2	61,0	11,8	0,8838	1,1315	0,8701	1,1491	0,8560	1,1682
45,6	45,6	8,8	0,9283	1,0772	0,9136	1,0946	0,8990	1,1124
64,3	29,9	5,8	0,9759	1,0247	0,9603	1,0413	0,9453	1,0579
75,4	20,7	3,9	1,0053	0,9947	0,9893	1,0103	0,9737	1,0270
91,1	7,5	1,4	1,0481	0,9541	1,0314	0,9696	1,0151	0,9851
0	100	0	0,8065	1,2399	0,7945		0,7809	
17,8	82,2	0	0,8484	1,1787	0,8349	1,1977	0,8218	1,2868
35,4	64,6	0	0,8764	1,1408	0,8662	1,1593	0,8491	1,1777
53,8	46,2	0	0,9391	1,0648	0,9243	1,0819	0,9099	1,0979
72,0	28,0	0	0,9896	1,0105	0,9743	1,0263	0,9592	1,0426
86,7	13,3	0	1,0328	0,9682	1,0166	0,9836	1,0006	0,9994
94,3	5,7	0	1,0555	0,9476	1,0388	0,9626	1,0225	0,9779
100	0	0	1,0715	0,9333	1,0548	0,9480	1,0387	0,9627

L'ensemble de ces résultats est représenté par la figure 4 (voir fig. 4).

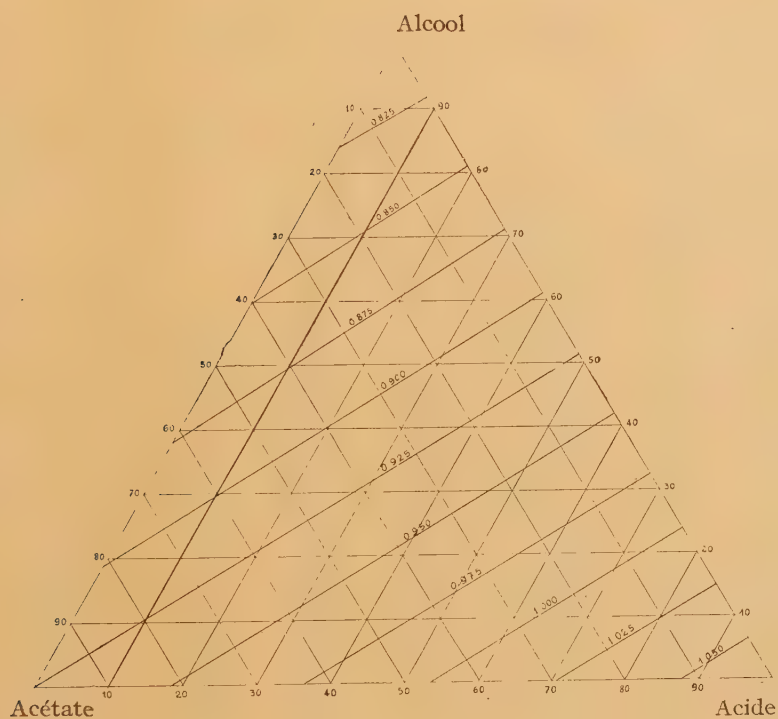


FIG. 4.

Densités à 0°.

TABLEAU VII

Système eau, alcool, acétate d'éthyle

<i>Eau</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acétate</i>	d_o^4	V_o	d_{15}^4	V	d_{30}^4	V
6,5	93,5		0,82562					
5,2	74,7	20,1	0,84256	1,1869				
4,2	60,0	35,8	0,8568	1,1671				
2,9	41,0	56,1	0,8765	1,1408				
2,2	31,3	66,5	0,8871	1,1272				
1,3	18,5	80,2	0,9017	1,1090				
0	0	100	0,9244					
24,5	75,5	0	0,8725	1,1461	0,8600	1,1628	0,8472	1,1803
20,7	73,8	15,5	0,8793	1,1372	0,8663	1,1544	0,8528	1,1726
17,0	52,5	30,5	0,8867	1,1277	0,8727	1,1459	1,8584	1,1649
13,8	42,3	43,9	0,8935	1,1193	0,8787	1,1381	0,8637	1,1578
9,8	30,1	60,1	0,9019	1,1087	0,8862	1,1284	0,8703	1,1491
5,8	17,9	76,3	0,9103	1,0985	0,8937	1,1189	0,8768	1,1405
2,4	7,2	90,4	0,9186	1,0886	0,9011	1,1097	0,8833	1,1321
43,3	56,7	0	0,91561	1,0921	0,9039	1,1062	0,8918	1,1176
38,3	50,1	11,6	0,9164	1,0913	0,9042	1,1059	0,8915	1,1217
30,9	40,5	28,6	0,9179	1,0893	0,9049	1,1051	0,8912	1,1220
23,0	29,9	47,1	0,9202	1,0866	0,9059	1,1039	0,8911	1,1222
17,8	23,3	58,9	0,9212	1,0855	0,9066	1,1029	0,8906	1,1227
8,4	10,9	80,7	0,9235	1,0829	0,9069	1,1026	0,8898	1,1238
4,0	5,2	90,8	0,9242	1,0820	0,9066	1,1099	0,8889	1,1249
53,5	46,5	0	0,9367	1,0675	0,9257	1,0802	0,9141	1,0934
44,9	39,0	16,1	0,9348	1,0697	0,9220	1,0845	0,9107	1,0981
39,9	34,7	25,4	0,9342	1,0704	0,9217	1,0849	0,9088	1,1004
32,3	28,0	39,7	0,9329	1,0719	0,9195	1,0875	0,9056	1,1042
21,9	18,9	59,2	0,9306	1,0749	0,9163	1,0914	0,9011	1,1097
21,4	18,5	60,1	0,9304	1,07	0,9160	1,0916	0,909	1,1100
3,4	2,9	93,7	0,9261	1,0797	0,9084	1,1008	0,8905	1,1291
64,5	35,5	0	0,9567	1,0453	0,9469	1,0491	0,9343	1,0679
54,2	29,8	16,0	0,9532	1,0490	0,9422	1,0614	0,9306	1,0746
48,4	26,7	24,9	0,9507	1,0518	0,9391	1,0648	0,9269	1,0789
41,4	22,7	35,9	0,9470	1,0559	0,9349	1,0696	0,9222	1,0843
2,9	1,5	95,6	0,9269	1,0788	0,9092	1,0998	0,8912	1,1220
79,6	20,4	0	0,9753	1,0253	0,9713	1,0295	0,9636	1,0378
77,5	19,8	2,7	0,9769	1,0236	0,9711	1,0298	0,9635	1,0379
77,0	19,2	4,8	0,9777	1,0224	0,9709	1,0299	0,9630	1,0386
72,9	18,7	8,4	0,9785	1,0219	0,9707	1,0301	0,9617	1,0397
70,9	18,1	11,0	0,9794		0,9706		0,9608	
90,0	0	10	1,0032					
91,7	0	8,3			0,9993			
92,8	0	7,2					0,9942	

L'ensemble de ces résultats est représenté par la figure 5.

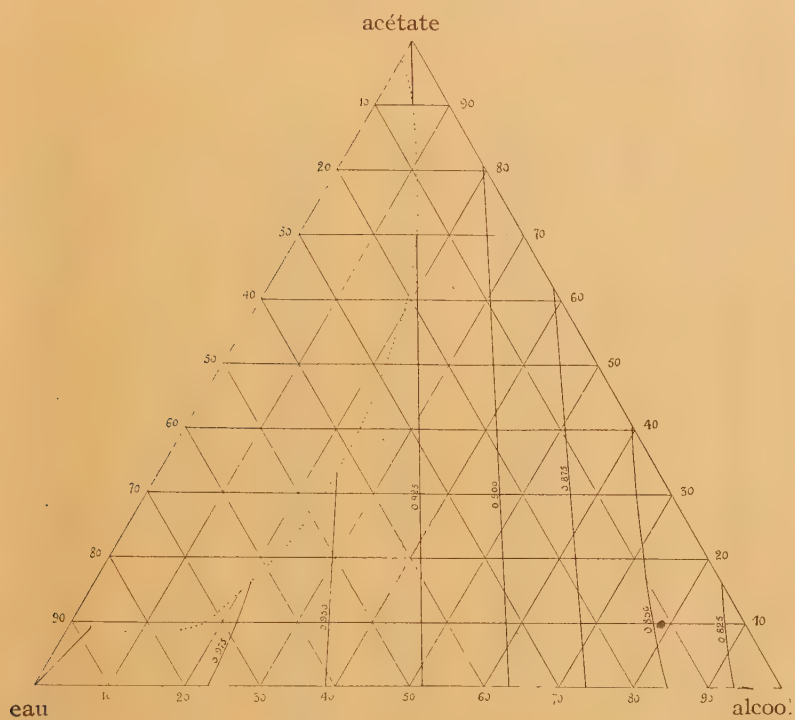


FIG. 5.

Courbes d'isodensité à 0°.

TABLEAU VIII

Système eau, acide, acétate

<i>Eau</i>	<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>	d_o^4	V_o	d_{15}^4	V_{15}	d_{30}^4	V_{30}
0	100	0	1,0715		1,0548		1,0380	
	89,8	10,2	1,0552	0,9477	1,0380	0,9633	1,0207	0,9297
	78,0	22,0	1,0364	0,9648	1,0192	0,9812	1,0018	0,9999
	39,8	40,2	1,0089	0,9912	0,9913	1,0088	0,9737	1,0269
	39,8	60,2	0,9781	1,0223	0,9605	1,0411	0,9463	1,0567
	24,7	75,3	0,9594	1,0434	0,9408	1,0629	0,9230	1,0833
	14,3	85,7	0,9441	1,0591	0,9264	1,0797	0,9087	1,1005
14,9	85,1	0	1,0892	0,91808	1,07386	0,9312	1,0584	0,9448
12,5	71,0	16,5	1,0585	0,9447	1,0426	0,9591	1,0268	0,9739
10,9	61,9	27,2	1,0395	0,9720	1,0234	0,9771	1,0073	0,9928
9,6	54,7	35,7	1,0248	0,9758	1,0086	0,9914	0,9919	1,0081
5,6	32,0	62,4	0,9816	1,0188	0,9646	1,0367	0,9470	1,0560
7,2	41,3	51,5	0,9989	1,0010	0,9823	1,0180	0,9652	1,0360
3,3	16,1	80,6	0,9534	1,0488	0,9359	1,0686	0,9183	1,0855
39,5	60,5	0	1,0814	0,9247	1,0688	0,9356	1,0553	0,9475
33,4	51,0	75,6	1,0542	0,9485	1,0426	0,9591	1,0285	0,9720
28,1	42,9	29,0	1,0357	0,9661	1,0206	0,9798	1,0057	0,9943
21,9	33,6	44,5	1,0107	0,9894	0,9954	1,0045	0,9906	1,0094
15,7	24,0	60,3	0,9866	1,0136	0,9704	1,0304	0,9539	1,0482
10,0	15,2	74,8	0,9640	1,0373	0,9455	1,0577	0,9300	1,0753
4,4	6,7	88,9	0,9420	1,0615	0,9246	1,0815	0,966	1,1029
58,5	41,5	0	1,0635		1,0838		1,0426	0,95591
55,7	39,5	4,8	1,0584	0,9448	1,0478	0,9543	0,1362	0,9651
53,1	37,7	9,2	1,0530	0,9496	1,0418	0,9598	1,0301	0,9900
46,3	32,8	20,9	1,0376	0,9637	1,0255	0,9750	1,0151	0,9851
36,0	25,6	38,4	1,0137	0,9865	1,0076	0,9924	0,9862	1,0140
69,3	39,7	0	1,0501	0,9523	1,0420	0,9596	1,0327	0,9683
65,9	29,1	5,0	1,0462	0,9558	1,0370	0,9643	1,0272	0,9735
63,2	28,0	8,8	1,0427	0,9590	1,0332	0,9679	1,0227	0,9778
55,4	24,5	20,1	1,0306	0,9703	1,0197	0,9807	1,0082	0,9918
52,9	23,0	24,1	1,0258	0,0748	1,0148	0,9854	1,0026	0,9973
49,2	21,8	29,0	1,0201	0,9803	1,0082	0,9918	0,9962	1,0038
2,0	0,8	97,2	0,9291		0,9111	1,0763	0,8930	1,1197
79,0	21	0	1,0353	0,9659	1,0298	0,9711	1,0215	0,9785
75,2	19,9	4,9	1,0338	0,9573	1,0264	0,9740	1,0183	0,9820
71,0	18,8	10,2	1,0306	0,9703	1,0227	0,9779	1,0134	0,9868
67,3	17,8	14,9	1,0273	0,9734	1,0183	0,9821	1,0084	0,9917
1,6	0,4	98,0	0,9291	1,0763	0,9114	1,0972	0,8932	1,8193
89,4	10,6		1,01868	0,9816	1,0151	0,9851	1,0095	0,9095
85,7	10,1	4,2	1,0187	0,9816	1,0144	0,9858	1,0090	0,9910
82,5	9,8	7,7	1,0183	0,9818	1,0133	0,9868	1,0061	0,9939
2,0	0,2	97,8	0,9281	1,0775	0,9101	1,0988	0,8920	1,1210
100	0	0	0,9998					
90	0	10,0	1,0032					
91,7	0	8,3			0,9995			
92,8	0	7,2						0,9942

L'ensemble de ces résultats est représenté par la figure 6.

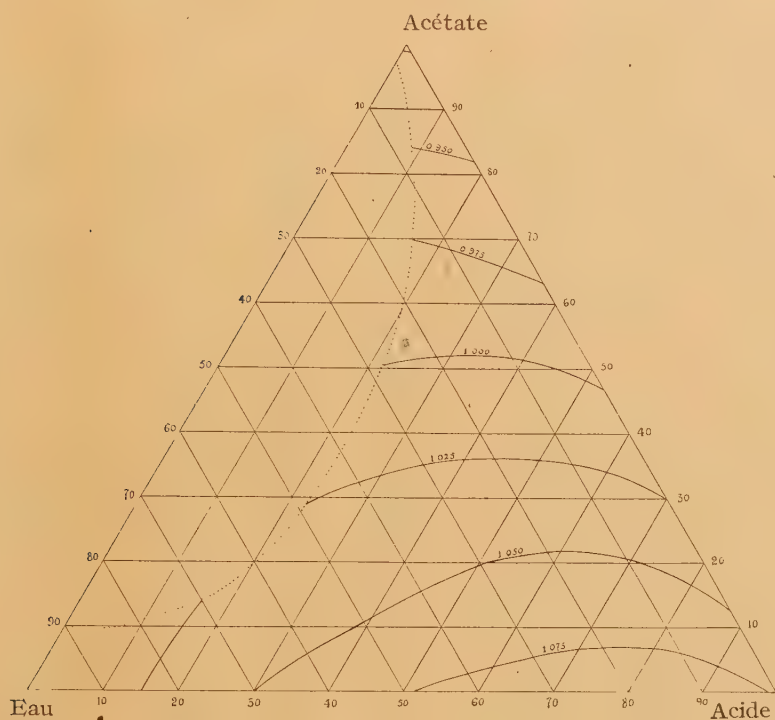


FIG. 6.

Courbes d'isodensité à 0°.

TABLEAU IX

Système eau, acide, alcool

<i>Eau</i>	<i>Acide</i>	<i>Alcool</i>	d_o^4	V_o	d_{15}^4	v_{15}	d_{30}^4	Γ_{30}
87,4	0	12,6	0,9830	1,0173	0,9798	1,0444	0,9750	1 0256
76,3	12,7	11,0	1,0056	0,9945	0,9997		0,9918	1,0080
69,0	21,0	10,0	1,0186	0,9817	1,0106	0,9895	1,0016	0,9984
42,8	51,1	6,1	1,05741	0,9457	1,0449	0,9569	1,0325	0,9687
32,2	63,8	4,0	1,0733	0,9317	1,0593	0,9440	1,0451	0,9570
33,7	61,5	4,8	1,0679	0,9363	1,0552	0,9477	1,0407	0,9608
16,8	80,8	2,4	1,0810	0,9251	1,0658	0,9383	0,0506	0,9518
11,2	87,2	1,6	1,0823	0,9239	1,0667	0,9375	1,0508	0,9516
4,9	94,5	0,6	1,0798	0,9261	1,0635	0,9402	1,0470	0,9550
69,6	0	30,4	0,9603	1,0176	0,9512	1,0530	0,9409	1,0628
55,5	20,3	24,2	0,9842	1,0160	0,9759	1,0247	0,9646	1,0367
37,9	45,6	16,5	1,0239	0,9766	1,0112	0,9889	0,9980	1,0019
26,9	61,5	11,6	1,0431	0,9586	1,0295	0,9714	1,0153	0,9849
16,8	75,9	7,3	1,0610	0,9426	1,0461	1,9559	1,0309	0,9700
11,3	84,0	4,7	1,0693	0,9352	1,0537	0,9490	1,0380	0,9636
8,7	87,7	3,6	1,0715	0,9325	1,0562	0,9468	1,0402	0,9614
4,7	93,4	1,9	1,0743	0,9346	1,0582	0,9450	1,042	0,9597
51,7	0	48,3	0,9325	0	0,9215		0,9097	
29,0	44,1	26,9	0,9971	1,0030	0,9847	1,0156	0,9711	1,0297
46,9	9,5	43,6	0,9445	1,0588	0,9336	1,0711	0,9218	1,0847
41,7	19,5	38,8	0,9591	1,0426	0,9474	0,0234	0,9351	
14,2	72,9	12,9	1,0437	0,9581	1,0345	0,9667	1,0137	0,9865
6,5	87,7	5,8	1,0647	0,9393	1,0482	0,9540	1,0217	0,9730
3,2	94,2	2,6	1,0710	0,9337	1,0547	0,9481	1,0381	0,9633
36,2	0	63,8	0,8984	1,1131	0,8865	1,1280	0,8739	1,1443
30,2	16,7	53,1	0,9227	1,0838	0,9124	1,0960	0,8994	1,1118
27,7	23,6	48,7	0,9364	1,0679	0,9232	1,0825	0,9107	1,0980
18,9	48,3	32,8	0,9796	1,0208	0,9674	1,0337	0,9533	1,0490
12,2	63,9	23,9	1,0114	0,9887	0,9968	1,0032	0,9821	1,0182
6,5	82,7	10,8	1,0477	0,9545	1,0297	0,9711	1,0163	0,9839
10,5	71,7	17,8	1,0268	0,9739	1,0118	0,9883	0,9966	1,0034
1,5	96,2	2,3	1,0697	0,9348	1,0529	0,9496	1,0362	0,9652
14,3	0	85,7	0,8461	1,1890	0,8334	1,1985	0,8206	1,2187
12,6	12,5	74,9	0,8702	1,1491	0,8573	1,1665	0,8438	1,1851
11,0	23,7	65,3	0,8928	1,1200	0,8796	1,1369	0,8658	1,1550
7,7	48,0	44,3	0,9467	1,0563	0,9324	1,0724	0,9170	1,0904
5,2	64,9	29,9	0,9874	1,0128	0,9723	1,0284	0,9573	1,0456
3,8	75,5	20,7	1,0141	0,9861	0,9987	1,0013	0,9829	1,0174
2,4	85,8	11,8	1,0410	0,9606	1,0224	0,9761	1,0081	0,9919
1,6	91,5	6,9	1,0541	0,9486	1,0381	0,9632	0,0217	0,9788
0,05	0	99,95	0,8065		0,7945		0,7809	
	17,8	82,2	0,8486	1,1787	0,8349	1,1977	0,8218	1,2868
	35,4	61,6	0,8764	1,1408	0,8662	1,1593	0,8491	1,1777
	53,8	46,2	0,9391	1,0648	0,9243	1,0819	0,9099	1,0979
	72,0	28,0	0,9896	1,0105	0,9743	1,0263	0,9592	1,0426
	86,7	13,3	1,0328	0,9682	1,0166	0,9836	1,0006	0,9994
	94,3	5,7	1,0555	0,9474	1,0388	0,9626	1,0225	0,9779

L'ensemble de ces résultats est représenté par la figure 7.

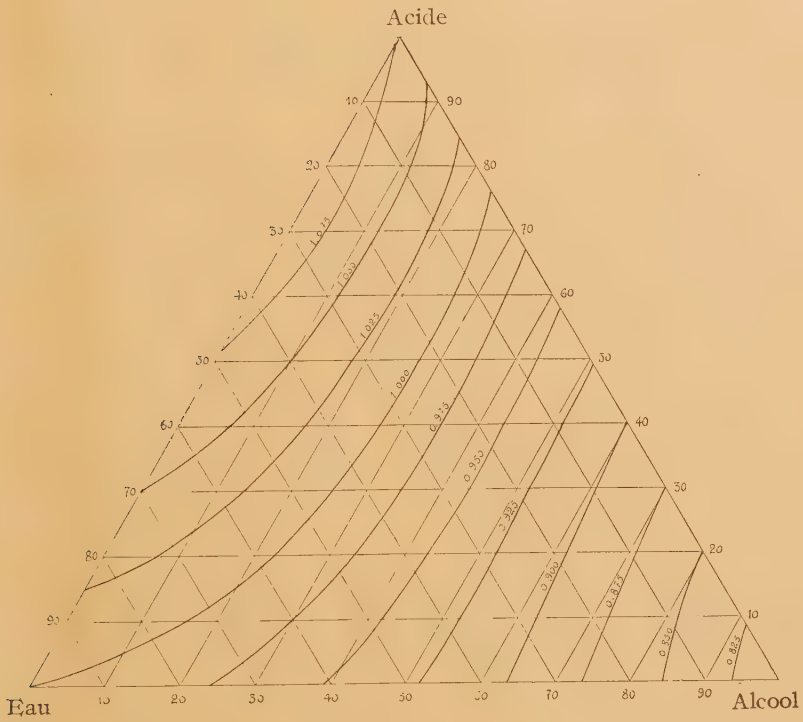


FIG. 7.

Courbes d'isodensité à 0°.

SYSTÈMES QUATERNAIRES

Nous avons préparé quatre mélanges d'acide acétique anhydre et d'ester pur. Nous avons préparé quatre séries de mélanges quaternaires, en ajoutant à un poids connu d'un de ces quatre mélanges binaires, un poids déterminé d'un alcool aqueux de titre connu.

C'est-à-dire que, dans le système de représentation que nous avons adopté, les mélanges, que nous avons étudiés, sont situés dans quatre plans passant par l'arête eau-alcool du tétraèdre, et par les quatre points de l'arête acide-acétate correspondant aux compositions des quatre mélanges acide-acétate que nous avons employés.

TABLEAU X

Acide 20,25 %, acétate 79,75 %

Acide	Acétate	Alcool	Eau	d_o^4	V_o^4
20,25	79,75	0	0	0,9527	1,0496
16,49	64,85	17,42	1,24	0,9266	1,0792
12,14	47,82	37,36	2,68	0,8987	1,1127
7,81	30,76	57,31	4,12	0,8696	1,1499
4,14	16,31	74,22	5,33	0,8481	1,1791
16,55	65,18	12,26	6,01	0,9398	1,0641
12,27	48,33	26,45	12,95	0,9244	1,0817
8,12	31,98	40,19	19,71	0,9108	1,0979
4,16	16,39	53,31	26,14	0,8988	1,1126
16,60	65,35	10,07	7,98	0,94916	1,05356
12,58	49,54	21,14	16,74	0,94916	1,0622
8,13	32,01	33,40	26,46	0,9323	1,0726
6,57	25,87	37,70	29,86	0,9213	1,0854
15,83	64,31	6,53	13,33	0,9615	1,0400
12,17	47,91	13,13	26,79	0,9631	1,0383
7,98	31,43	19,93	40,66	0,9631	1,0382
3,83	15,07	26,70	54,40	0,9634	1,0380
17,36	68,36	3,68	10,60	0,9641	1,0372
14,38	56,60	7,49	21,53	0,9692	1,0318
3,87	15,22	20,87	60,04	0,9760	1,0245
2,04	8,01	23,20	66,75	0,9757	1,0249
16,77	66,02	2,49	14,72	0,9728	1,0279
2,50	9,86	12,70	74,94	0,9957	1,0043
0,94	3,72	13,82	81,52	0,9904	1,0097

Ces résultats sont représentés par les courbes de la figure 8. Ce sont les sections planes des nappes d'isodensité dans le tétraèdre de référence par le plan passant par l'arête alcool-eau et par le point 79,75 % acétate de l'arête acétate-acide.

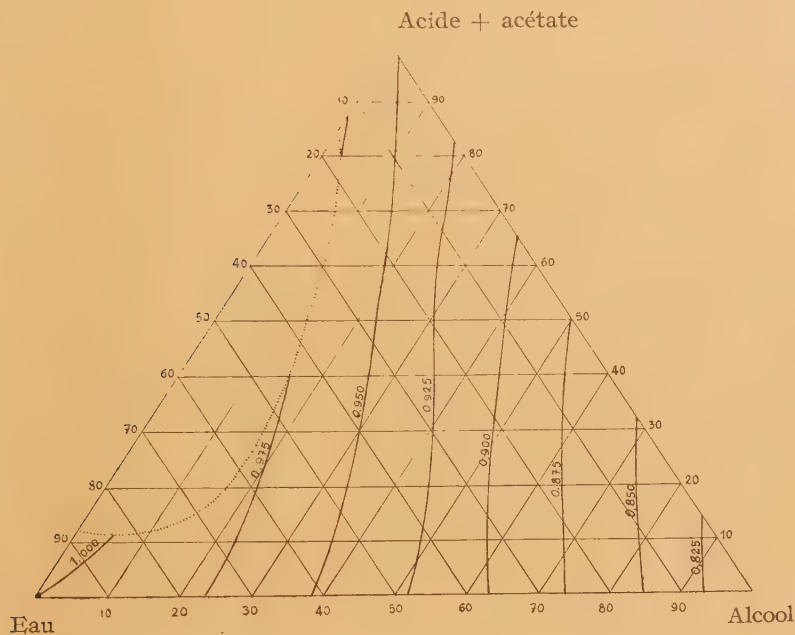


FIG. 8.

$$\text{Densités à } 0^0. \text{ Système quaternaire : } \frac{\text{acétate}}{\text{acide}} = \frac{79,75}{20,25}$$

TABLEAU XI

Acide 40,6, acétate 59,4

<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Eau</i>	d_{C}^4	ρ_{O}^4
—	—	—	—	—	—
40,6	59,4			0,98138	1,01903
32,51	47,82	18,35	1,32	0,9455	1,0542
23,77	34,79	38,66	2,78	0,9119	1,0966
16,47	24,10	55,45	3,98	0,8831	1,1324
8,78	12,85	73,12	5,25	0,8728	1,1458
33,11	48,45	12,37	6,07	0,9677	1,0334
23,46	34,33	28,32	13,89	0,94536	1,0578
17,23	25,21	38,62	18,94	0,9309	1,0742
8,16	11,95	53,60	26,29	0,9110	1,0977
32,77	47,94	10,76	8,53	0,9733	1,0274
24,74	36,20	21,79	17,27	0,9595	1,0422
17,64	25,81	31,55	25,00	0,9464	1,0566
8,83	12,92	43,66	34,59	0,93096	1,07417
33,13	48,47	6,05	12,35	0,9871	1,01306
23,64	34,59	13,74	28,03	0,98247	1,01784
16,84	24,64	19,25	39,27	0,9768	1,0235
8,28	12,12	26,18	53,42	0,9691	1,0318
32,73	47,89	5,00	14,38	0,9923	1,0078
24,17	35,36	10,44	30,03	0,99217	1,00788
16,84	24,65	15,09	43,42	0,98846	1,01167
8,37	12,24	20,48	58,91	0,98274	1,01755
32,64	47,76	2,84	16,76	1,00157	0,9984
25,25	36,95	5,48	32,32	1,0070	0,99305
21,19	31,01	6,93	40,87	1,0078	0,9922
4,36	6,40	12,94	76,30	0,99797	1,0020

Les courbes de la figure 9 que nous avons tracées, sont les sections planes des nappes d'isodensité dans le tétraèdre de référence par le plan passant par l'arête eau-alcool et le point 59,4 % acétate de l'arête acétate-acide.

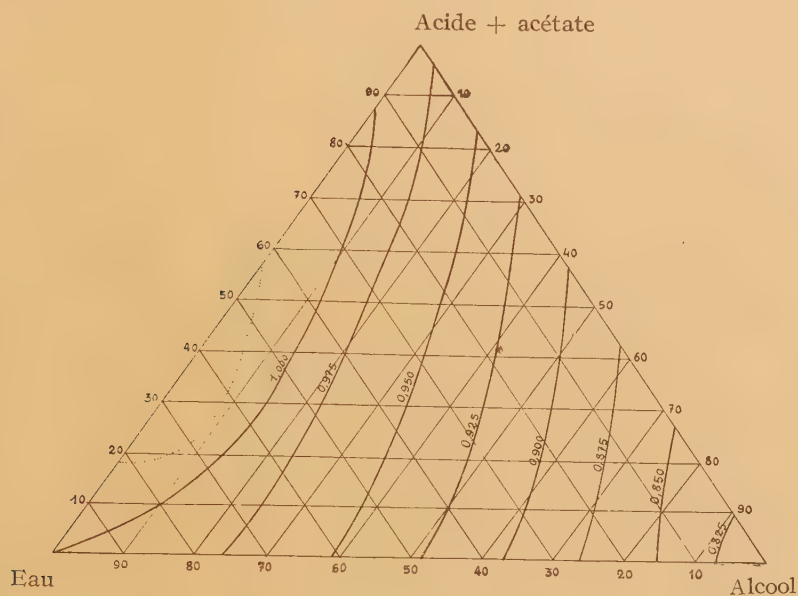


FIG. 9.

Densités à 0°. Système quaternaire. $\frac{\text{acétate}}{\text{acide}} = \frac{59,4}{40,6}$

TABLEAU XII

Acide 60,6 acétate 39,4

<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Eau</i>	d_{40}^{15}	γ_{40}^{15}
60,6	39,4	0	0	1,0106	0,98948
48,3	31,4	18,94	1,36	0,97052	1,03036
35,41	23,03	38,77	2,79	0,92788	1,0777
24,03	15,62	56,30	4,05	0,8973	1,1207
12,20	7,93	74,52	5,35	0,8580	1,1655
49,01	31,87	12,83	6,29	0,99175	1,0083
34,97	22,91	28,26	13,86	0,9626	1,0388
25,17	16,37	39,22	19,24	0,94196	1,0616
13,48	8,77	52,17	25,58	0,91896	1,08817
49,06	31,90	10,62	8,42	0,9992	1,0008
37,51	24,39	21,25	16,85	0,9790	1,0214
25,67	16,69	32,16	25,48	0,9580	1,0438
12,26	7,98	44,50	35,26	0,93558	1,06886
48,52	31,54	6,46	13,48	1,0126	0,9875
36,69	23,87	12,97	26,47	1,0028	0,9967
24,51	15,94	19,59	39,96	0,9894	1,0107
12,25	7,97	26,25	53,53	0,9752	1,0254
48,11	31,28	5,31	15,30	1,0182	0,9821
36,29	23,60	10,35	29,76	1,01218	0,9880
22,90	14,89	16,05	46,16	1,0007	0,9992
11,99	7,81	20,69	59,51	0,9887	1,0123
48,64	31,63	2,86	16,87	1,02814	0,9726
35,50	23,08	6,00	35,42	1,02812	0,9726
23,80	15,48	8,80	51,92	1,02202	0,97845
12,59	8,19	11,48	67,74	1,01067	0,9894

Les courbes de la figure 10 qui représentent ces résultats sont les sections planes des nappes d'isodensité dans le tétraèdre par le plan passant par l'arête alcool-eau et le point 39,4 % acétate de l'arête acétate-acide.

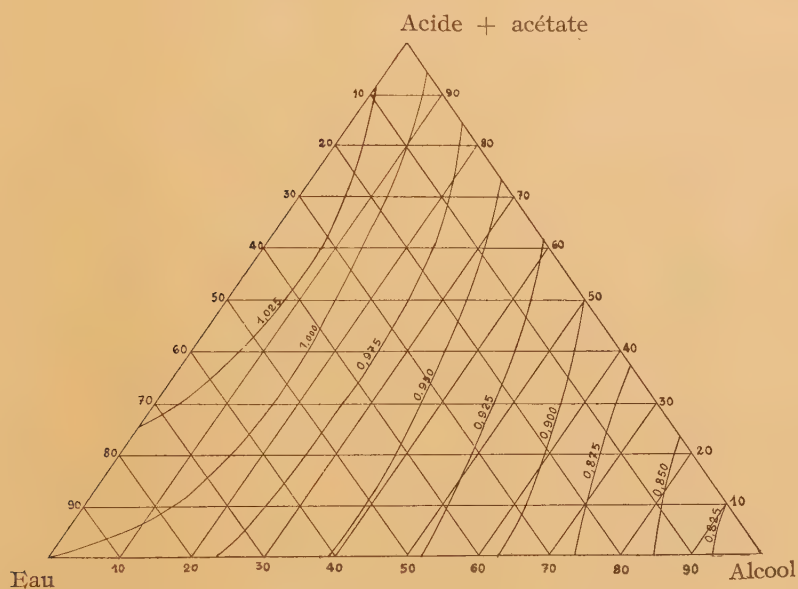


FIG. 10.

Densités à 0°. Système quaternaire : $\frac{\text{acétate}}{\text{acide}} = \frac{39,4}{60,6}$

TABLEAU XIII

Acide 82,25 acétate 17,75

<i>Acide</i>	<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Eau</i>	d_o^A	V_o^A
—	—	—	—	—	—
82,25	17,75	0	0	1,04271	0,95905
66,40	14,46	17,85	1,29	0,9979	1,00212
49,88	10,77	36,71	2,64	0,9500	1,05264
34,05	7,36	54,66	3,93	0,90702	1,1025
17,41	3,76	73,54	5,29	0,86524	1,15574
66,82	14,43	15,31	3,44	1,00763	0,9924
50,28	10,85	31,74	7,13	0,96612	1,03508
17,47	3,71	64,36	14,46	0,89102	1,1228
73,93	15,96	5,64	4,47	1,0356	0,9656
65,29	14,09	11,50	9,12	1,02407	0,9765
39,15	8,45	29,24	23,16	0,98405	1,01621
17,47	3,77	43,95	34,81	0,94245	1,0610
74,83	16,15	2,97	6,05	1,0451	0,9568
65,67	14,18	6,63	13,52	1,0400	0,9616
40,81	8,81	16,67	33,71	1,0124	0,9877
15,39	3,32	26,74	54,55	0,9799	1,0205
73,78	15,93	2,65	7,64	1,0484	0,7538
58,85	12,70	7,34	21,11	1,0411	0,9701
34,23	7,39	15,06	43,32	1,0168	0,9834
16,42	3,55	20,65	59,38	0,9950	1,0050
63,65	13,74	3,28	19,33	1,0537	0,94907
55,59	12,00	4,69	27,72	1,05405	0,9487
32,80	7,08	8,72	51,40	1,0366	0,9646
16,84	3,63	11,53	68,00	1,01716	0,98312

Ces résultats nous ont permis de tracer les courbes de la figure II, qui sont les sections planes des nappes d'isodensité par le plan passant par l'arête eau-alcool et par le point 17,75 % d'acétate de l'arête acide-acétate.

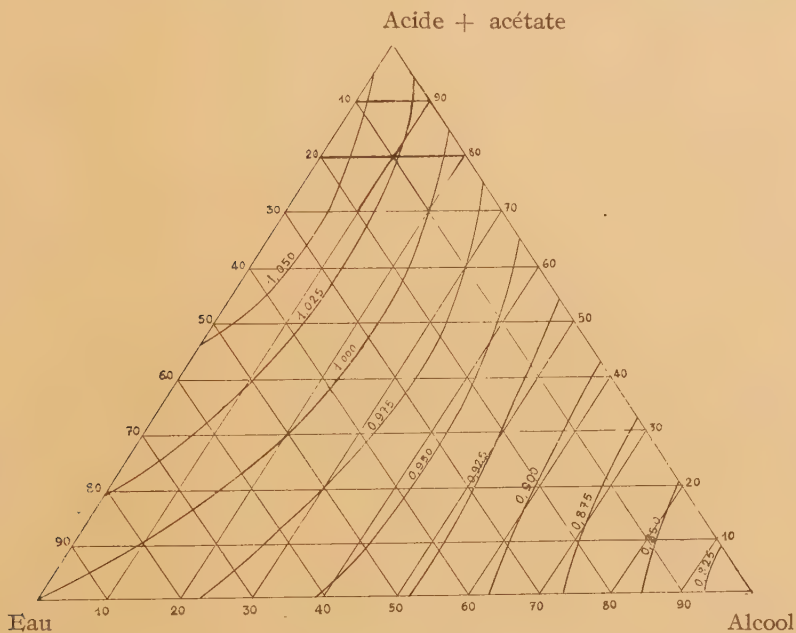


FIG. II.

$$\text{Densités à } 0^0. \text{ Système quaternaire : } \frac{\text{acétate}}{\text{acide}} = \frac{17,75}{82,25}$$

On voit, sur toutes les courbes que nous avons tracées, que les quatre constituants du système étudié se mélangent avec, en général, variation de volume. Dans les systèmes acide, alcool, acétate et eau, alcool, acétate, seuls les courbes d'isodensité se rapprochent beaucoup de droites.

Analyse des mélanges d'eau, d'ester, d'acide et d'alcool.

On dose d'abord acidimétriquement l'acide libre, soit $a\%$, puis par une détermination d'indice de saponification, on dose l'acétate, soit $b\%$, et on prend la densité du mélange à 0° .

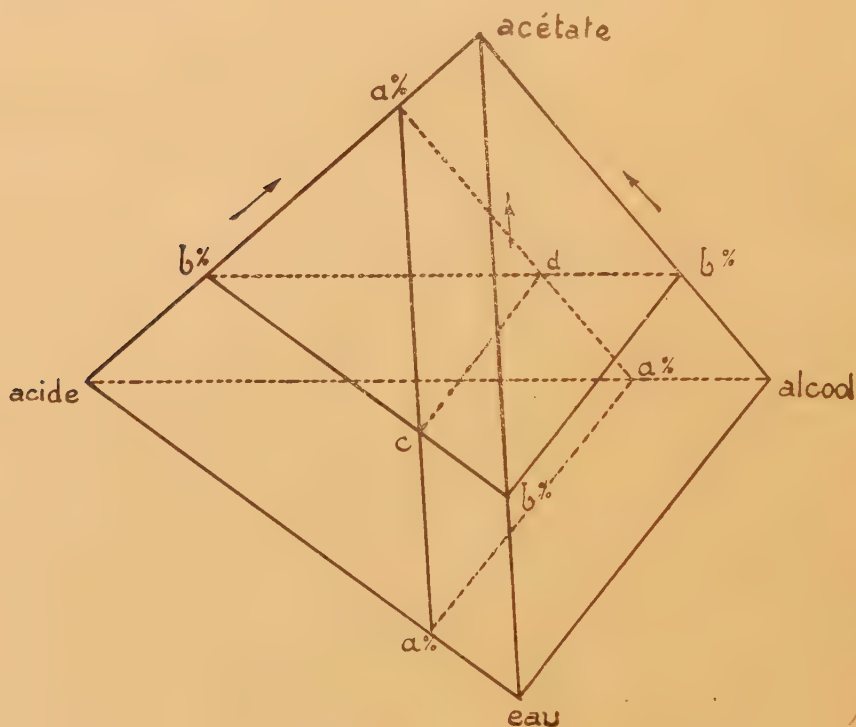


FIG. 12.

Tous les mélanges, qui contiennent $a\%$ d'acide, sont représentés (fig. 12) par les points de la section plane du tétraèdre parallèle à la face eau, alcool, acétate et passant par le point $a\%$ de l'arête acide-eau.

Tous les mélanges, contenant b % d'acétate, sont représentés par les points de la section plane du tétraèdre parallèle à la face eau, alcool, acide et passant par le point b % de l'arête acétate-alcool.

La droite Cd , intersection des plans a, c, d et b, c, d représente tous les mélanges qui contiennent a % d'acide et b % d'acétate, et le point figuratif du mélange, dont on veut connaître la composition, sera le point d'intersection de la droite c, d et de la nappe d'isodensité correspondant à la densité de ce mélange, c'est-à-dire, l'intersection de la droite c, d et de la trace de cette nappe sur l'un des plans a, c, d ou b, c, d . Il est facile de construire cette courbe à l'aide des courbes d'isodensité que nous avons établies.

Exemple numérique :

Soit un mélange à analyser contenant 40 % d'acétate d'éthyle, 10,5 % d'acide acétique, et dont la densité à 0° est 0,910. Le point figuratif de ce mélange se trouve dans la section plane du tétraèdre de référence parallèle à la face, alcool, eau, acide, passant par le point 40 % acétate de l'arête acétate-alcool (par exemple).

La figure 13 représente cette section plane avec les traces des nappes d'isodensité à 0° .

L'intersection du plan 40 % d'acétate et du plan 10,5 % d'acide parallèle à la face eau, alcool, acétate (plan qui contient tous les points figuratifs des mélanges à 10,5 % d'acide) est la droite c, d , parallèle au côté alcool-eau du triangle et passant par le point 10,5 du côté eau-acide. Le point représentatif du mélange est le point M , intersection de la droite c, d et de la courbe 0,910, trace de la nappe d'isodensité 0,910 sur le plan 40 % d'acétate.

On lira donc sur le triangle la composition cherchée :

acétate	40 %
acide	10,5 %
eau	13,1 %
alcool	36,4 %

Pour analyser un mélange hétérogène, il suffira de lui ajouter un poids connu d'alcool ou d'acide de titre bien déterminé, poids suffisant pour rendre le mélange homogène, et de faire

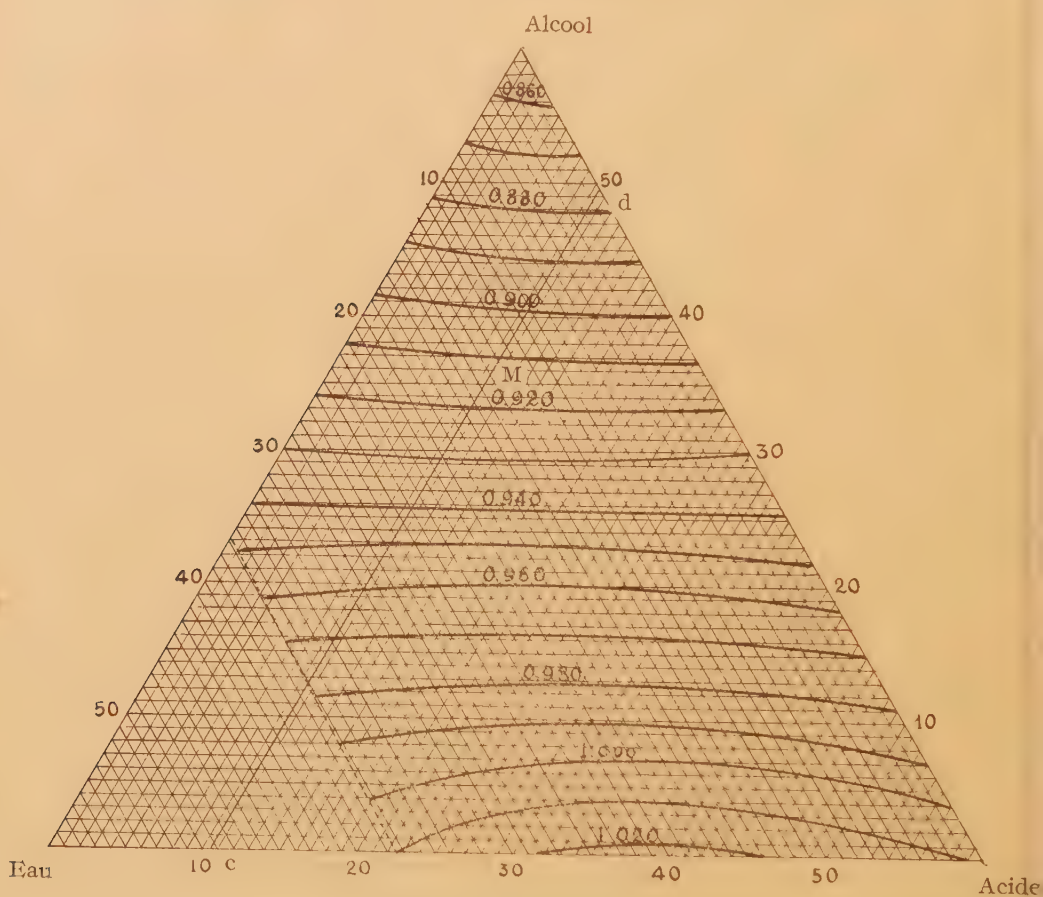


FIG. 13.

Traces sur le plan 40 % acétate des nappes d'isodensité à 0°.

comme précédemment l'analyse du nouveau mélange ainsi obtenu.

Nous avons construits à une grande échelle les sections du tétraèdre, analogue à la figure 13, pour des pourcentages en acétate variant de 5 en 5, de façon à pouvoir analyser rapidement les mélanges que nous avons à étudier.

CHAPITRE III

COURBES ET NAPPES D'ÉBULLITION ET DE ROSÉE

Nous avons employé la méthode distillatoire. Un ballon contient un mélange de composition connue des constituants du système. On élève lentement la température du liquide jusqu'au point d'ébullition ; quand le liquide est en ébullition tranquille, on prélève une petite quantité de vapeur que l'on condense et que l'on analyse. La quantité de vapeur prélevée doit être assez petite vis-à-vis de la masse totale du liquide en ébullition, pour qu'on puisse admettre que la composition du liquide n'est pas modifiée par ce prélèvement. On a donc la composition du liquide, son point d'ébullition et la composition de la vapeur en équilibre avec lui.

Il importe, pour obtenir une composition exacte de la vapeur en équilibre avec le liquide bouillant, d'éviter le primage, c'est-à-dire l'entraînement par la vapeur de gouttelettes liquides et une condensation partielle de la vapeur avant son prélèvement, condensation qui en changerait la composition.

L'appareil, dont nous nous sommes servis, est représenté schématiquement sur la figure 14. Le ballon d'une capacité de 500 cm³ environ avait un col à double paroi. Deux tubulures latérales étaient soudées au col.

L'une (1) fixée sur la paroi extérieure conduisait les vapeurs à un réfrigérant à reflux. Les vapeurs étaient condensées et le

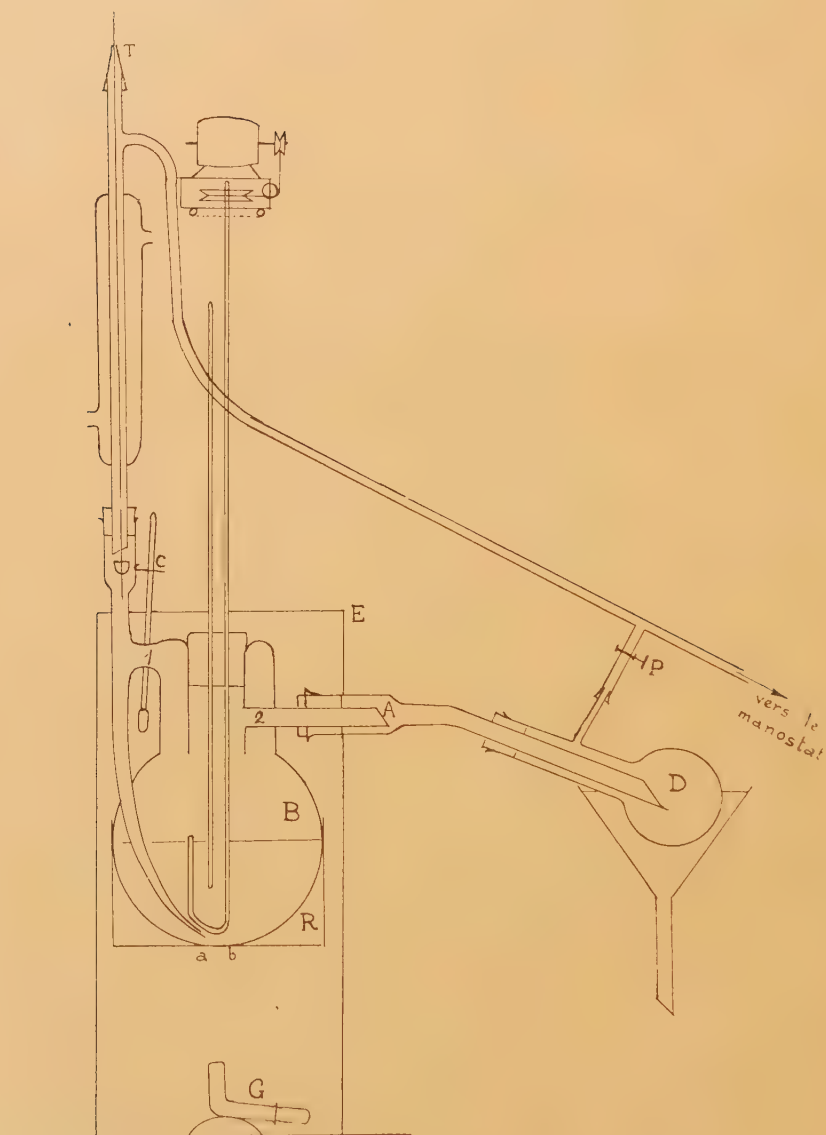


FIG. 14.

liquide ramené au fond du ballon par un tube soudé sur le ballon. L'autre tubulure (2) s'ouvrait sur la paroi intérieure du col. Elle permettait de prélever les vapeurs à analyser loin de la paroi extérieure qui pouvait être refroidie ou surchauffée accidentellement.

Le ballon B était placé dans un récipient R calorifugé, percé en son fond d'une ouverture circulaire a, b de 5 mm. de diamètre environ. Le ballon était chauffé directement par cette ouverture à l'aide du bec G. Le liquide était ainsi porté à l'ébullition par une surchauffe locale, en évitant de surchauffer tout le liquide.

L'ensemble formé par le ballon B et le récipient R était enfermé dans l'enceinte calorifugée E, comme l'indique la figure. Les gaz chauds étaient obligés de circuler autour de la partie du ballon qui n'était pas occupée par le liquide, pour éviter toute condensation de la vapeur sur la paroi.

Un thermomètre permettait de contrôler la température de l'enceinte, température maintenue aussi voisine que possible de la température du liquide, indiquée par un thermomètre au 1/10^e de degré plongeant dans le mélange.

Comme nous l'avons déjà dit, la tubulure (1) était reliée à un réfrigérant à reflux, de façon à pouvoir maintenir le mélange en ébullition avant le prélèvement, sans que change sa composition. La tubulure (2) était reliée au ballon D, refroidi avec de la glace et dans lequel on condensait les vapeurs prélevées pour l'analyse.

Le bouchon C manœuvré à l'aide de la tige T permettait de fermer la tubulure (1). Le réfrigérant à reflux et le ballon D étaient tous deux reliés à un manostat, qui permettait de maintenir à l'intérieur de l'appareil la pression de 760 mm. de mercure.

Enfin, l'appareil était complété par un agitateur, mû par le moteur M et pouvant tourner à 500 /600 tours minute. Cet agitateur était nécessaire pour émulsionner convenablement le liquide dans le cas des systèmes hétérogènes. Cette vitesse, 500 /600 tours minute, suffisait, dans le cas des systèmes que nous avons étudiés, la miscibilité étant relativement grande (13).

(13) Barbandy, *thèse de doctorat*, 55-56, Paris 1925.

Nous préparions par pesée, le mélange dont il s'agissait de déterminer le point d'ébullition. Nous opérions sur un poids de 250 grammes environ. Ce mélange était versé dans le ballon B. Pour faciliter l'ébullition, nous ajoutions de la pierre ponce lavée aux acides, puis à l'eau et calcinée. Nous ajustions alors le bouchon portant le thermomètre et l'agitateur. Avec le manostat nous réglions la pression intérieure du ballon à 760 mm. de mercure ; nous fermions la pince P et, en soulevant le bouchon C, nous mettions le ballon en communication avec le réfrigérant à reflux.

Nous commençons alors à chauffer le ballon B. Il fallait généralement une heure et demie pour porter le mélange à l'ébullition.

Lorsque le liquide était à ébullition tranquille, et que sa température était bien fixe, on ouvrait la pince P, ce qui mettait en communication le ballon collecteur D avec le manostat, fermait le reflux, en abaissant le bouchon C, et nous recueillions dans le ballon D, taré au préalable, 8 à 10 grammes de distillat. Fermant alors la pince P et ouvrant le bouchon C, nous siphonnions rapidement dans un récipient refroidi le liquide bouillant.

Le distillat était pesé ; dans les cas, où ce distillat était hétérogène, il était additionné d'un poids connu d'alcool absolu suffisant pour le rendre homogène ; puis le distillat était analysé comme nous l'avons indiqué plus haut.

Remarquons que pendant l'ébullition, la composition vraie du liquide initial pouvait avoir varié, par saponification ou estérification. Nous déterminions l'acidité finale du liquide prélevé à l'ébullition, immédiatement après le prélèvement du distillat.

Nous connaissions ainsi la composition vraie du liquide au moment du prélèvement du distillat.

En admettant que pendant les quelques minutes (10 à 15) durant lesquelles nous prélevions la vapeur, la variation de composition du liquide par saponification ou estérification était négligeable, nous connaissions à la fin de l'expérience la composition du liquide, son point d'ébullition et la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide.

Nous avons pris des mélanges situés dans des plans parallèles à la face eau, acide, alcool, du tétraèdre de référence. Comme la composition du mélange varie durant l'expérience, du fait de la saponification ou de l'estérification, les points figuratifs des mélanges, que nous avons étudiés, n'ont pas toujours la place que nous aurions voulu leur donner.

Ils se groupent cependant, au voisinage des sections 10 % 25 %, 50 %, 70 %, 80 % d'acétate dans le tétraèdre de référence.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

TABLEAU XIV

Liquide % en poids				Vapeur % en poids				pt d'ébul.
<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	
0	0	10,2	89,8	0	0	7,6	92,4	100°1
0,3	12,7	9,2	77,8	2,5	45,0	3,3	51,2	92°8
0,4	19,2	8,3	72,1	2,6	58,6	2,0	36,8	88°5
0,5	28,5	7,0	63,9	1,8	66,9	1,4	29,9	85°8
0,6	45,7	5,2	48,5	0,9	74,4	0,7	24,0	82°9
0,7	64,8	3,1	31,4	0,4	80,6	0,3	18,7	80°75
0,1	84,5	1,0	14,4	0,1	88,6	0,2	11,1	78°95
		21,4	78,6			15,8	84,2	100°1
1,2	10,3	18,6	69,9	9,3	42,6	6,1	42,0	91°7
1,1	19,1	17,0	62,8	5,5	54,6	4,2	35,7	88°8
0,7	31,1	14,4	53,8	3,4	64,3	2,8	29,5	86°5
0,4	47,0	10,6	42,0	1,0	73,8	1,5	23,7	83°4
0,2	62,0	6,9	30,9	0,3	79,4	0,8	19,5	81°0
0,1	82,4	2,3	15,2	0,1	88,0	0,3	11,6	79°2
		30,35	69,65			22,5	77,5	100°5
1,5	8,4	28,4	61,7	12,2	33,2	11,3	43,3	94°50
1,4	18,6	25,0	55,0	7,7	51,1	6,9	34,3	90°15
1,3	26,8	22,3	49,6	5,0	59,6	4,9	30,5	88°05
0,8	46,3	15,6	37,2	2,0	72,5	2,3	23,2	83°9
0,6	64,9	9,3	25,2	0,5	80,8	1,3	17,4	81°2
0,3	71,0	6,1	22,6	0,3	84,6	0,7	14,4	80°05
		39,4	60,6			29,55	70,45	100°9
1,0	7,0	36,0	56,0	11,4	28,2	16,50	43,9	95°2
1,4	18,3	31,1	49,2	11,9	47,7	8,4	32,0	91°0
1,5	28,3	27,5	42,7	5,7	57,9	6,2	30,2	88°2
0,5	46,9	18,7	33,9	1,9	73,2	3,3	21,6	84°2
0,2	62,2	12,2	25,4	0,7	79,5	2,0	17,8	81°8
0	81,8	4,0	14,2	0	88,2	0,6	11,2	79°3
		53,2	46,8			41,1	58,9	101°6
1,4	8,1	47,5	43,0	13,3	25,8	21,3	39,6	95,9

Liquide % en poids				Vapeur % en poids				Pt d'ébul.
<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	
1,2	44,7	26,5	27,6	3,0	70,6	4,7	21,7	85°3
0,3	65,3	15,6	18,8	0,6	81,6	2,1	15,7	81°8
0,1	80,5	5,8	13,8	0,3	88,4	0,8	10,5	79°65
		71,36	28,64			58,6	41,4	103°1
3,8	5,1	62,7	28,4	15,8	20,0	33,8	30,4	97°9
3,4	14,0	55,5	26,1	15,6	35,9	22,8	25,7	94°7
3,0	23,5	49,4	24,1	11,0	51,1	15,8	22,1	91°5
1,6	42,1	36,0	20,3	4,5	68,2	8,2	19,1	86°9
0,9	60,5	21,8	16,8	1,4	80,5	3,1	15,0	82°7
0,3	79,6	7,3	12,8	0,6	88,1	0,9	10,4	79°7
		91,5	8,5			86,5	13,5	108°9
2,8	5,9	83,5	7,8	7,0	14,0	64,6	14,4	104°3
3,5	21,2	68,4	7,0	8,8	42,3	37,6	11,3	97°9
3,4	35,1	55,3	6,2	9,0	59,8	21,6	9,6	92°4
1,2	48,7	43,0	6,1	2,8	75,1	12,8	8,3	88°3
0,9	63,6	28,6	6,9	2,2	83,9	5,3	8,6	84°2
0,3	83,2	9,1	7,4	0,6	90,8	1,1	7,5	79°8
		99,7	0,3			99,3	0,7	117°7
3,6	5,4	89,7	1,3	8,2	14,8	74,8	2,2	109°8
5,2	18,4	74,5	1,9	14,4	41,3	42,3	2,0	101°5
2,7	37,7	58,7	0,9	6,0	64,5	27,8	1,6	94°6
2,0	51,7	45,0	1,3	4,6	79,2	14,6	1,6	89°5
0,7	66,7	31,0	1,6	1,4	89,1	7,7	1,8	85°3
0,1	88,6	10,4	0,9	0,6	97,3	1,6	0,5	80°2
1,2	0	0	98,8	64,5	0	0	35,5	92°1
2,2	0	0	97,8	79,1	0	0	20,9	85°9
3,5	0	0	96,5	88,2	0	0	11,8	78°6
10,0	90,0	0	0	18,75	81,25	0	0	76°7
9,3	79,9	0	10,8	21,9	70,0	0	8,1	76°6
10,0	65,1	0	24,9	28,2	61,3	0	10,5	77°3
9,5	48,9	0	41,6	36,1	48,7	0	15,2	77°9
9,2	35,9	0	54,9	46,5	38,1	0	15,4	77°7
9,0	20,8	0	70,2	65,2	21,3	0	13,5	76°1
9,9	9,8	0	80,3	82,3	8,4	0	9,3	71°5
10	0	0	90	91,8	0	0	8,2	70°5
9,9	74,8	14,9	0,4	19,3	78,4	2,3	0	79°65
9,7	65,7	14,4	10,2	23,8	66,6	1,6	8	79°30
10,0	53,5	11,8	24,7					79°4
9,1	41,5	9,2	40,2	38,1	44,7	0,7	16,2	79°4
8,7	28,9	6,5	55,9	51,4	31,6	0,5	16,5	78°9
9,2	16,9	3,8	70,1	75,0	12,7	0,1	12,2	76°3
10,3	54,6	34,6	0,5	24,7	67,4	7,9	0	85°2
9,7	48,8	31,2	10,3	26,4	57,9	5,9	9,8	83°3
8,9	39,6	27,4	24,1	31,2	47,8	4,1	16,9	82°9
9,5	30,3	19,8	40,4	45,0	38,0	1,4	15,6	81°8
9,2	21,9	13,6	55,4	56,8	26,0	1,2	16,0	80°3
8,9	12,3	8,1	70,7	74,7	12,7	0,6	12,0	77°0
11,7	34,0	53,7	0,6	30,5	51,1	18,4	0	92°5
11,1	29,6	48,9	10,4	33,1	42,2	13,3	11,4	89°2
10,2	24,1	41,3	24,4	40,0	32,1	9,1	18,8	86°9
9,4	19,2	31,3	40,1	48,0	26,2	5,1	20,6	85°1
9,2	13,2	21,8	55,8	62,3	17,7	2,6	17,3	82°6

Liquide % en poids				Vapeur % en poids				Pt d'ébul.
Acétate	Alcool	Acide	Eau	Acétate	Alcool	Acide	Eau	
9,1	7,9	12,2	70,8	75,2	9,4	1,2	14,2	78°3
11,4	14,3	73,6	0,7	29,5	23,4	46,0	1,1	102°0
10,3	12,3	66,7	10,7	35,7	21,0	31,2	12,1	96°2
11,5	9,2	55,7	23,8	46,6	14,7	18,4	20,3	92°9
10,0	8,0	42,5	39,5	56,8	12,8	9,2	21,2	88°6
10,0	6,2	28,9	54,9					85°5
9,3	6,2	29,8	54,7	66,9	7,7	5,0	20,4	84°9
8,4	3,2	18,2	70,2	80,4	4,0	1,8	13,8	80°1
10,0	0	90,0	0	25,0		75,0	0	112°3
9,4	traces	80,6	10,0	37,7	traces	49,5	12,8	102°8
7,7	0,7	67,1	24,5	45,1	1,3	32,3	21,3	97°4
9,2	0,5	50,4	40,0	61,0	0,7	15,7	22,6	92°8
8,3	0,5	36,5	54,7	71,3	0,6	7,2	20,9	88°2
8,0	0,5	21,1	70,4	83,4	0,6	2,5	13,5	81°7
9,9	0	5,0	85,1					71°65
10,9	0	4,2	84,9	91,2	0	0,4	8,4	71°5
20,0	80,0							75°3
19,8	74,8	0	5,4					74°9
19,8	69,9	0	10,3					75°1
20,2	59,3	0	20,5					75°5
25,0	75,0	0	0	37,9	62,1	0	0	74°7
24,6	65,3	0	10,1	41,8	50,5	0	7,7	74°5
24,8	48,5	0	26,7	51,6	36,8	0	11,6	74°8
24,5	40,1	0	35,4	56,3	31,1	0	12,6	74°6
24,9	29,9	0	45,2	64,6	23,5	0	11,9	73°7
25,0	12,0	0	63,0	82,2	8,0	0	9,8	70°7
24,7	59,8	15,2	0,3	39,4	58,6	2,0	traces	78°0
24,3	51,8	13,8	10,1	45,1	46,1	1,0	7,8	77°1
24,4	42,8	11,8	21,0	51,0	36,8	0,9	11,3	76°8
24,2	36,8	8,4	30,6	60,6	26,2	0,5	12,7	76°1
23,5	27,6	6,8	42,1	68,3	20,7	0,3	10,7	74°8
25,1	44,8	29,8	0,3	42,9	51,1	6,0	traces	82°6
24,8	38,3	26,6	10,3	49,5	39,2	3,5	7,2	80°3
24,4	30,2	21,5	23,9	56,2	28,5	1,9	13,4	79°0
24,2	24,2	16,6	35,0	64,6	20,3	1,2	13,4	77°6
24,8	7,9	4,9	62,4	84,8	5,8	0,2	9,2	71°9
26,0	29,3	44,3	0,4	47,8	37,8	14,4	traces	88°4
25,3	25,5	39,2	10,0	54,4	28,5	7,2	9,9	84°2
24,5	20,7	32,4	22,4	60,8	19,8	6,3	13,1	81°7
23,7	16,0	24,8	35,5	68,3	14,9	3,3	13,5	79°4
22,3	13,9	22,1	41,7	70,4	13,6	1,7	14,3	78°4
25,1	5,1	6,9	62,9	86,2	3,3	0,4	10,1	72°2
26,5	14,2	58,8	0,5	53,7	22,6	23,7	traces	95°6
25,5	12,9	51,5	10,1	56,2	16,5	15,7	11,6	89°4
27,3	9,6	41,3	21,8	65,0	11,5	8,5	14,7	84°7
25,5	10,2	41,7	22,6	65,1	11,2	8,7	15,0	85°0
23,9	7,4	32,8	35,9	72,1	6,5	4,5	16,9	81°8
24,7	5,8	26,7	42,8	78,8	4,5	2,4	14,3	78°8
25,0	0	75,0	0	52,5	0	47,5	0	104°3
24,5	0	65,0	10,5	58,9	0	27,8	13,3	94°9
25,6	1,1	52,6	20,7	70,1	1,5	14,0	14,4	88°4
23,9	0,2	40,5	35,4	77,6	traces	6,4	16,0	84°0

Liquide % en poids				Vapeur % en poids				Pt d'ébul.
<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	
22,6	0,3	31,2	45,8	83,3	traces	3,3	13,4	80°5
20,3	traces	10	69,7					73°0
24,9	—	12,2	62,9	91,2	0	1,0	7,8	73°6
20,1	—	14,8	65,1					74°0
20,1	—	5,0	74,9					71°65
30,0	70,0	0	0					74°2
30,0	59,8	0	10,2					74°65
30,0	50,0	0	20,0					74°0
31,0	63,0	0	6,0					73°7
30,01	0	23,96	46,05					76°8
30,1	0	24,8	45,1					77°2
40,0	60,0	0	0					73°35
39,9	50,0	0	10,1					72°75
39,9	56,1	0	4,0					73°0
40,2	40,1	0	19,7					72°95
41,0	15,5	0	43,5	80,2	10,6		9,2	70°9
44,0	10,0	0	46,0	82,4	8,2		9,4	70°6
45,0	0	22,7	32,3					76°3
45,0	0	24,7	30,3					77°
45,1	0	17,9	37,0	90,6		1,2	8,2	74°55
45,8	0	12,3	41,9	91,1		1,0	7,9	73°55
45,1	0	8,0	46,9	90,8		0,8	8,4	72°55
50,0	50,0	0	0	57,7	42,3	0	0	72°7
49,8	37,6	0	12,6	65,8	26,5	0	7,7	72,1
49,6	22,0	0	28,4	76,3	13,7	0	10,0	71°65
49,9	31,5	0	18,6	68,7	21,9	0	9,4	72°0
49,1	12,4	0	38,5	82,9	7,9	0	9,2	70°7
49,1	47,7	0	3,2	59,0	38,4		2,6	72°2
50,2	37,4	4,6	7,8	63,2	31,0	0,3	5,5	73°1
49,9	34,9	15,0	0,2	63,0	34,9	2,1	traces	76°9
49,3	31,8	13,1	5,8	66,1	28,1	1,2	4,6	75°1
49,4	28,7	9,6	12,3	68,2	23,0	0,8	8,0	74°1
49,3	28,8	11,9	10,0	68,2	22,8	1,0	8,0	74°6
49,1	21,3	9,2	20,4	74,1	15,8	0,6	9,5	73°7
50,0	8,9	3,6	37,5	84,1	6,1	0,2	9,6	71°4
49,5	22,2	19,8	8,5	70,0	21,2	2,4	6,4	76°90
49,8	25,0	25,0	0,2	69,1	26,5	4,4	0	80°7
48,3	20,4	20,9	10,4	72,2	17,8	2,3	7,8	77°0
48,6	15,2	15,9	20,3	77,0	11,7	1,2	10,1	75,2
50,4	14,9	34,5	0,2	71,8	19,6	8,6	traces	85°3
49,9	14,7	35,2	0,2					85°5
49,4	13,8	28,3	8,5	76,0	12,3	3,8	7,9	79°3
48,4	12,3	29,2	10,1	76,0	10,8	4,5	8,7	79°6
48,1	9,3	22,4	20,2	78,6	7,7	2,2	13,5	73°8
49,3	3,5	8,3	38,9	87,4	2,2	0,3	10,1	72°5
48,6	13,7	18,3	19,4	77,1	10,1	1,5	11,3	75°8
50,0	0	50,0	0	80,0	0	20,0	0	93°4
48,7	0,5	40,5	10,3	81,4	traces	9,3	9,3	83°7
49,5	0,5	38,5	11,5	82,2	—	7,4	10,4	82°6
47,8	0,7	34,8	16,7	83,4	—	5,5	11,1	80°8
48,2	0,6	25,9	25,3	86,3	—	2,9	10,8	77,4
50,1	0	12,1	37,8	91,1	—	0,8	8,1	73°3

Liquide % en poids				Vapeur % en poids				Pt d'ébul.
<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	<i>Acétate</i>	<i>Alcool</i>	<i>Acide</i>	<i>Eau</i>	
46,5	0	2,0	51,5	91,2	—	0,5	8,3	71°0
59,9	0	22,8	17,3					76°6
59,9	0	24,7	15,4					77°3
64,6	20,7	6,2	8,5	75,4	17,7	0,3	6,6	72°45
70,0	30,0	0	0	70,0	30,0	0	0	72°0
70,0	28,2	0	1,8	70,3	27,1	0	2,6	71°6
70,3	24,7	0	5,0	71,6	22,4	0	6,0	71°1
69,9	19,9	0	10,2	75,3	16,0	0	8,6	70°9
70,2	8,0	0	21,8	85,0	5,4	0	9,6	70°4
69,9	19,9	10,1	0,1	76,5	22,2	1,3	0	75°7
69,7	16,5	8,4	5,4	77,3	16,1	0,5	5,9	73°3
69,6	13,1	6,9	10,4	79,2	11,5	0,6	8,7	72°4
69,6	5,4	2,9	22,1	87,1	3,9	0,2	8,8	71°0
69,9	5,1	2,8	22,2	87,6	4,0	0,1	8,3	71°0
69,1	9,0	10,0	11,9	84,1	7,9	0,7	7,3	73°2
69,4	9,1	16,6	4,9	82,0	9,6	2,3	6,1	76°3
69,2	7,4	13,8	9,6	83,6	7,5	1,4	7,5	74°5
70,0	2,8	5,2	22,0	89,4	2,2	0,4	8,0	71°8
67,0	3,5	14,2	15,3	88,9	1,9	0,9	8,3	74°5
70,0	0	30,0	0	90	0	10	0	86°8
69,1	0,3	25,9	4,7	88,8	traces	4,6	6,6	80°1
69,2	0,3	21,2	9,3	87,6	—	3,0	9,4	76°9
70,2	0	6,9	22,8	91,1	—	0,7	8,2	72°3
74,0	15,9	4,4	5,7	78,8	15,5	0,3	5,4	72°1
80,0	20,0	0	0	76,5	23,5	0	0	72°3
80,2	18,7	0	1,1	76,9	21,1	0	2	71°5
80,2	16,8	0	3,0	76,1	19,2	0	4,7	71°1
80,6	13,3	0	6,1	78,8	12,7	0	8,5	70°5
80,1	4,9	0	15,0	87,5	3,5	0	9,0	70°3
80,6	14,0	4,20	2,1	81,6	16,1	0,5	2,8	72°9
79,8	8,4	8,9	2,9	83,5	10,4	1,3	4,8	74,4
79,8	6,4	7,0	6,8	84,1	7,8	0,5	7,4	72°5
79,9	2,4	2,6	15,1	90,3	1,7	traces	8,0	71°1
80,0	0	20	0	94,0	0	6,0	0	83°2
79,7	0	17,6	2,7	91,2	0	3,5	5,3	78°4
79,5	0	13,8	6,5	89,5	0	2,3	8,2	75°2
79,8	0	5,0	15,2	91,2	0	0,2	8,6	71°8
82,4	8,4	0	9,2					70°1
82,5	10,5	0	7,0					70°5
82,4	10	0	7,6					70°3
47	4,1	0	48,9	86,9	3,9	0	9,2	70°2
39,8	2,2	0	58,0					70°45
48,5	2,7	0	48,8					70°4
40,0	3,7	0	56,3					70°2
38,7	7,1	0	54,2					70°3
38,8	11,1	0	50,1					70,6
41,2	15,6	0	43,2					70°9
38,9	15,8	0	45,3					70°9
39,3	17,6	0	43,1					71°1
39	16,6	0	44,4	pt critique				71°0
91,8	0	0	8,2	91,8			8,2	70°5
97,2			2,8	92,1			7,9	72°0
99,0			1,0	95			5,0	74°5
100	0	0	0	100				77°15

A l'aide des résultats rassemblés dans le tableau précédent, nous avons tracé les courbes d'ébullition et de rosée pour les divers systèmes que nous avons étudiés. La composition des mélanges est exprimée en grammes de constituant pour cent grammes de mélange.

Pour les systèmes ternaires, on peut représenter la nappe d'ébullition et la nappe de rosée dans un système de référence prismatique, en se servant d'un prisme droit à base triangulaire.

La base du prisme de référence est le triangle des compositions, sur l'arête du prisme on porte les températures. Les courbes isothermes d'ébullition et de rosée à la pression 760 mm., que nous avons tracées, sont alors les projections sur le triangle des compositions, des sections des nappes d'ébullition et de rosée par les plans $t = \text{constante}$.

Ces courbes sont aussi les traces sur les faces du tétraèdre de référence des nappes isothermes d'ébullition et de rosée du système quaternaire.

Système eau, alcool, acétate.

Ce système a été partiellement étudié par Perkin (14), Young et Thomas (15), Wade et Merrimann (16), Ransay et Young (17), Merrimann (18), Alinari (19), Mund et Heim (20), qui se sont occupé du système binaire alcool, acétate, en précisant surtout la composition et le point d'ébullition de l'azéotrope acétate, alcool.

Merrimann (21) indique 71,81 comme point d'ébullition de l'azéotrope alcool, acétate, qui aurait comme composition 30,9 % d'alcool, 69,1 % d'acétate, résultat confirmé par Mund et Heim qui ont déterminé la tension de vapeur du système binaire acétate, alcool. Merrimann a de plus étudié les azéo-

(14) *J. Chem. soc.* 45-492, 1884.

(15) *J. Chem. soc.* 63-1216, 1893.

(16) *J. Chem. soc.*, 87-1656, 1905.

(17) *Phil. Trans.*, 177-155, 1886.

(18) *J. Chem. soc.*, 103-628-1804-1790, 1913.

(19) *Annali chim. applicata*, 20-159, 1930.

(20) *Bull. soc. chim. belge*, 41, 349, 1932.

(21) *J. Chem. soc.*, loc. cit.

tropes eau, acétate et eau, alcool, acétate. Il donne pour le premier : point d'ébullition $70^{\circ}38$, composition 8,47 d'eau, 91,53 d'acétate ; pour le second point d'ébullition $70^{\circ}23$, composition 9 % d'eau, 8,4 % d'alcool, 82,6 % d'acétate.

En étudiant tout l'ensemble du système ternaire eau, alcool, acétate, nous avons obtenu pour l'azéotrope eau, acétate : point d'ébullition $70^{\circ}5$, composition eau 8,2 %, acétate 91,8 %.

Pour l'azéotrope alcool, acétate, nous avons obtenu point d'ébullition : $72^{\circ}0$, composition 70,0 % d'acétate et 30,0 % d'alcool, et pour l'azéotrope ternaire $70^{\circ}1$, comme point d'ébullition et la composition 82,4 % d'acétate, 8,4 % d'alcool, 9, 2 % d'eau.

L'accord avec les résultats de Merrimann est satisfaisant, si l'on tient compte des difficultés de ces mesures et du fait, que la méthode que nous avons employée, est tout à fait différente de celle employée par cet auteur.

Nous n'avons pas refait l'étude des points d'ébullition et de rosée pour le système eau, alcool. Ce système a été bien étudié par Sorel (22), Lord Rayleigh (23), Noyes et Wurfel (24), Young et Forthey (25), Doroszewsky et Polansky (26), Wade et Merrimann (27), Merrimann (28), Evans (29), Protolongo (30). On sait que ce système a un minimum du point d'ébullition qui correspond à une teneur de 4,43 % d'eau. Le point d'ébullition de ce mélange, $78^{\circ}15$, connu avec certitude depuis les travaux de Le Bel (31) et Wresky (32), est très voisin du point d'ébullition de l'alcool absolu, $78^{\circ}30$.

Nous avons étudié, par la méthode distillatoire, le système eau, acétate. Les résultats ainsi obtenus ne sauraient prétendre

(22) *Distillation et rectification industrielles*, p. 42, 1899.

(23) *Phil. Mag.* (6^e s.), tome 4, p. 521, 1902.

(24) *Am. Chem. soc.*, 23-463, 1901.

(25) *J. Chem. soc.*, 81-717, 1902.

(26) *Zeit f. phys. Chem.*, 73-192, 1910.

(27) *J. Chem. soc.*, 99-697, 1911.

(28) *J. Chem. soc.*, 103-628, 1912.

(29) *Ind. and Eng. Chem.*, t. 8, p. 201, 1916.

(30) *Atti. accad. di Lincei*, 5^e s., t. 30, O. 421, 1921.

(31) *C. R.*, t. 88, p. 912.

(32) *Z. f. phys. Chem.*, t. 81, p. 1-30, 1912.

à une grande précision. Quand on distille un mélange d'eau et d'acétate, contenant 6,3 % d'acétate (solubilité de l'ester dans l'eau à 70°5), la vapeur contient 92,8 % d'acétate, de sorte que la composition du liquide peut être notablement

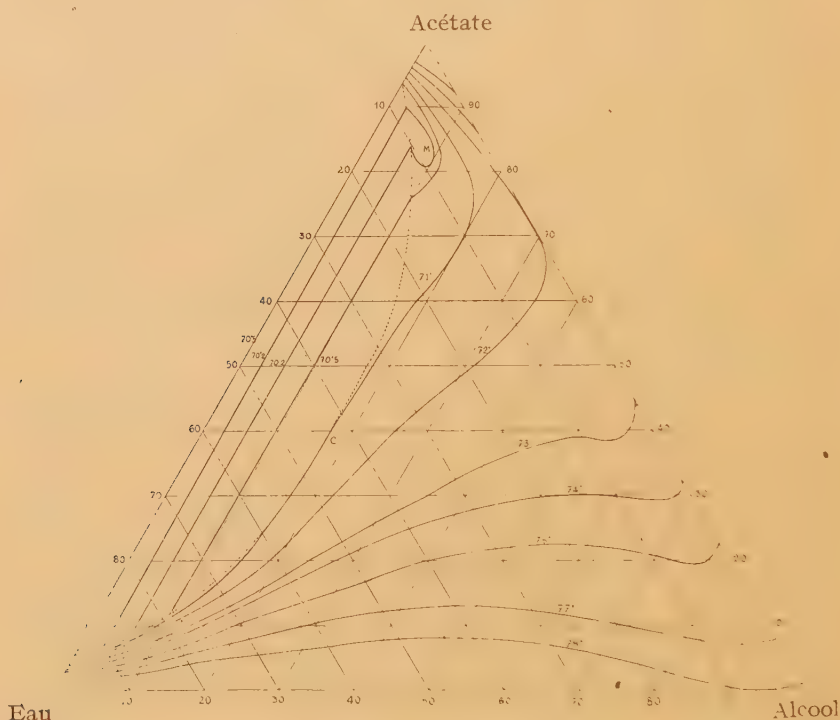


FIG. 15.
Courbes d'ébullition.

modifiée, tant par le prélèvement de la vapeur pour l'analyse, que par la masse même de cette vapeur emplissant les parties de l'appareil qui ne sont pas occupées par le liquide.

Nous avons diminué l'importance de cette cause d'erreur en augmentant, autant que notre ballon le permettait, la quantité de liquide en expérience, et en diminuant la prise d'essai de distillat. Dans ce cas, en effet, le distillat, trouble à la température ordinaire, était pesé, additionné d'un poids connu d'alcool

absolu suffisant pour le rendre homogène, et il suffisait de prendre la densité de ce mélange pour en connaître la composition et en déduire celle du distillat.

La méthode de Rosanoff (33), par condensation partielle, telle que l'a employée Barbandy (34) pour étudier les points de rosée des systèmes eau, benzène et eau, toluène, aurait donné des résultats plus précis. Mais son emploi exige un appareillage compliqué que nous ne possédions pas.

Nos résultats étaient assez précis pour le but que nous poursuivions, la construction des courbes de rosée des deux systèmes eau, alcool, acétate et eau, acide, acétate.

La figure 15 permet d'imaginer la forme de la nappe d'ébullition.

Elle s'abaisse rapidement à partir du sommet eau (100°), pour se raccorder avec la courbe de miscibilité (70°5 sur le côté eau, acétate, 71° pour le point critique). Dans la zone de non-miscibilité les courbes d'ébullition sont les droites conjuguées; et la température d'ébullition passe par un minimum 70°2 pour la teneur 3;9 % en alcool.

La nappe d'ébullition s'abaisse moins rapidement le long du côté eau, alcool (78°3), et elle présente une sorte de thalweg, partant du point 30 % alcool (72°) sur le côté acétate, alcool, pour gagner le minimum minimorum, et rejoindre la courbe de miscibilité au point correspondant du côté acétate, au minimum 70°2 d'ébullition des mélanges hétérogènes. La nappe se relève ensuite pour gagner le sommet acétate (77°15).

Dans la zone de miscibilité, au voisinage du point critique, les courbes d'ébullition présentent une portion rectiligne, qui se raccourcit au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point critique.

La théorie de Gay et Perrakis (35), sur la variation continue

(33) Rosanoff, Bacon et Schulze, *Am. Chem. soc.*, t. 36, p. 1993, 1914.

Rosanoff et Bacon, *id.*, t. 37, p. 301, 1915.

Rosanoff, S. F. W. Schulze et R. Dumphy, *id.*, t. 37, p. 1072, 1915

(34) Barbandy, *thèse de doctorat*, p. 42, Paris, 1925.

(35) Gay et Perakis, *J. de Chim. Phys.*, t. 22, p. 170, 1925.

de certaines propriétés des mélanges au voisinage du point critique, se trouve ainsi vérifiée.

La figure 16 représente les courbes de rosée à la pression normale. On peut imaginer d'après ces courbes la forme de la nappe de rosée. Elle s'abaisse à partir du sommet eau (100^0),

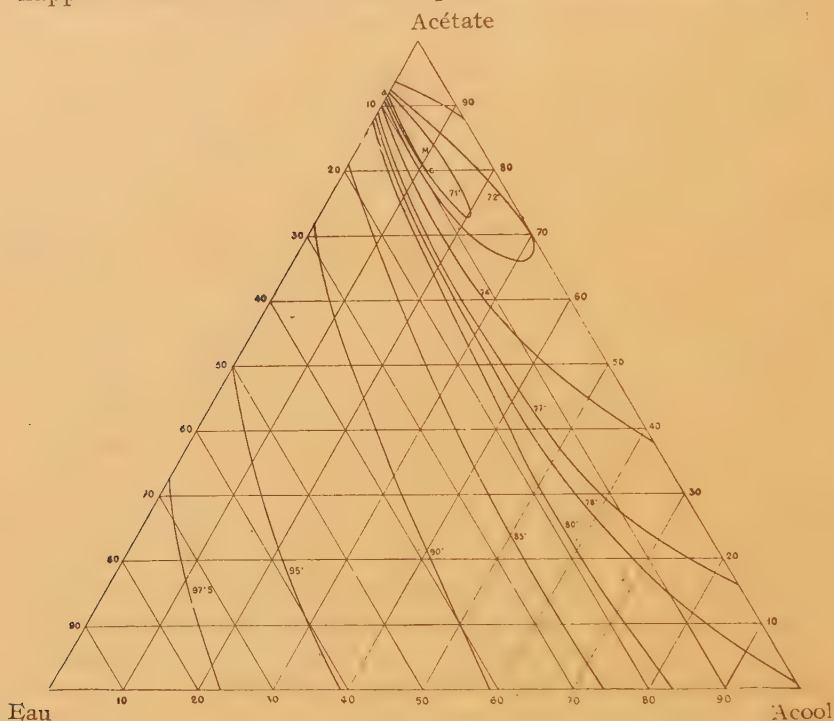


FIG. 16.

Courbes de rosée.

assez lentement d'abord, plus rapidement ensuite, pour atteindre le point a, minimum eau-acétate ($91,8$ % acétate t. 70^05), puis remonte pour regagner le sommet acétate 77^015 . Un thalweg va du point b (70 % d'acétate 72^0), du côté acétate-alcool, au point a ($91,8$ % acétate 70^05), du côté acétate-eau. Cette sorte de vallée présente une partie, où les deux versants se raccordent angulairement le long de la courbe a, c, qui correspond aux

vapeurs émises par les mélanges hétérogènes à partir du point c, point critique ; cette vallée s'élargit, les deux versants se raccordant tangentiellement, pour gagner le point 70 % d'acétate,

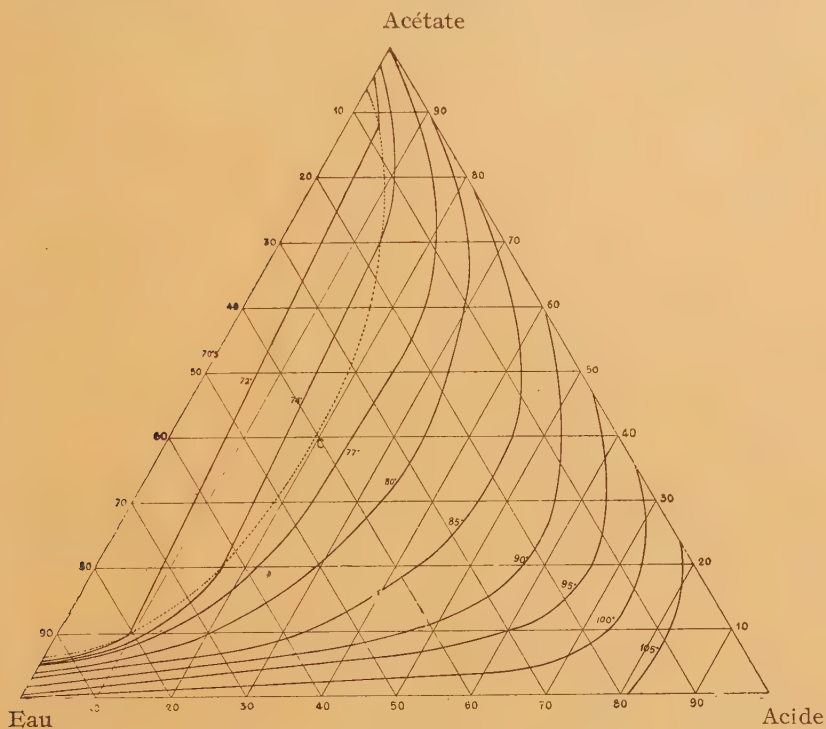


FIG. 17

Courbes d'ébullition.

minimum du point d'ébullition pour les mélanges acétate, alcool.

Système eau, acétate, acide.

Le système eau, acide acétique (points d'ébullition, composition des liquides et vapeurs en équilibre) a été étudié par Pascal, Dupuy, Ero et Garnier (36). Nous sommes d'accord

(36) Pascal, Dupuy, Ero et Garnier, *Bul. Soc. Ch.*, 29-9, 1921.

avec ces auteurs pour la composition des phases en équilibre. Mais, pour les teneurs en acide supérieures à 30 %, nos températures d'ébullition sont légèrement plus hautes que celles qu'ils indiquent. Schmitt (37) a étudié à 59°96 et 42°9, les pressions totales et partielles pour le système acétate, acide. Cet auteur

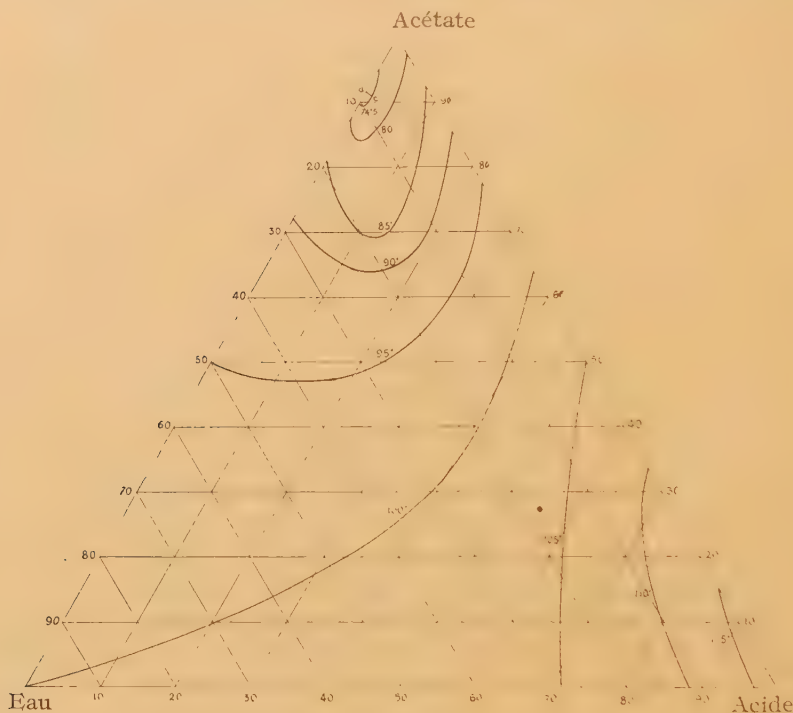


FIG. 18.

Courbes de rosée.

donne peu de détails sur la méthode qu'il a employée. La figure 17 donne les courbes d'ébullition à la pression de 760 mm. Dans la zone d'hétérogénéité, les courbes d'ébullition, confondues avec les droites conjuguées, sont légèrement inclinées sur le côté eau-acétate du triangle ; la température d'ébullition

(37) Schmitt, *J. soc. Chim. russe*, 62-1847, 1930.

s'élève de 70°5 pour les mélanges hétérogènes d'eau et d'acétate, à 74°9 pour le point critique c. Nous retrouvons une partie très nettement rectiligne dans les courbes d'ébullition, situées dans la région de miscibilité complète, au voisinage du point

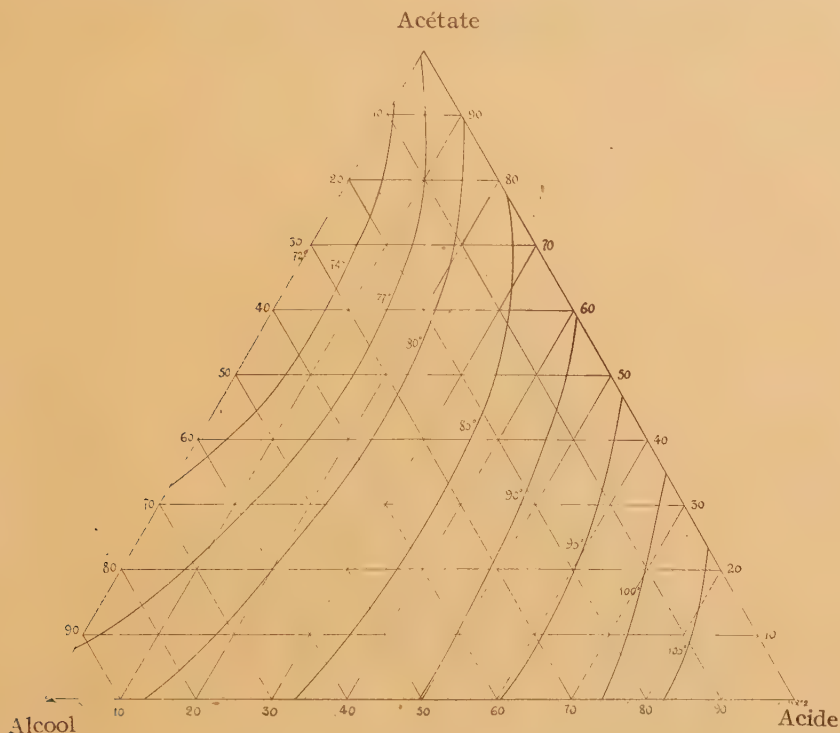


FIG. 19.

Courbes d'ébullition.

critique. Cette partie rectiligne se raccourcit, à mesure que l'on s'éloigne du point critique, et n'est plus visible dès l'isotherme 80°

La figure 18 représente les courbes de rosée. Nous avons ici un petit tahlweg très court dont les deux penchants se raccordent anguleusement le long de la courbe d, e, qui correspond aux vapeurs émises par les mélanges hétérogènes.

Système alcool, acide, acétate

Les courbes des figures 19 et 20 sont les courbes d'ébullition et de rosée pour le système alcool; acide, acétate. Les nappes

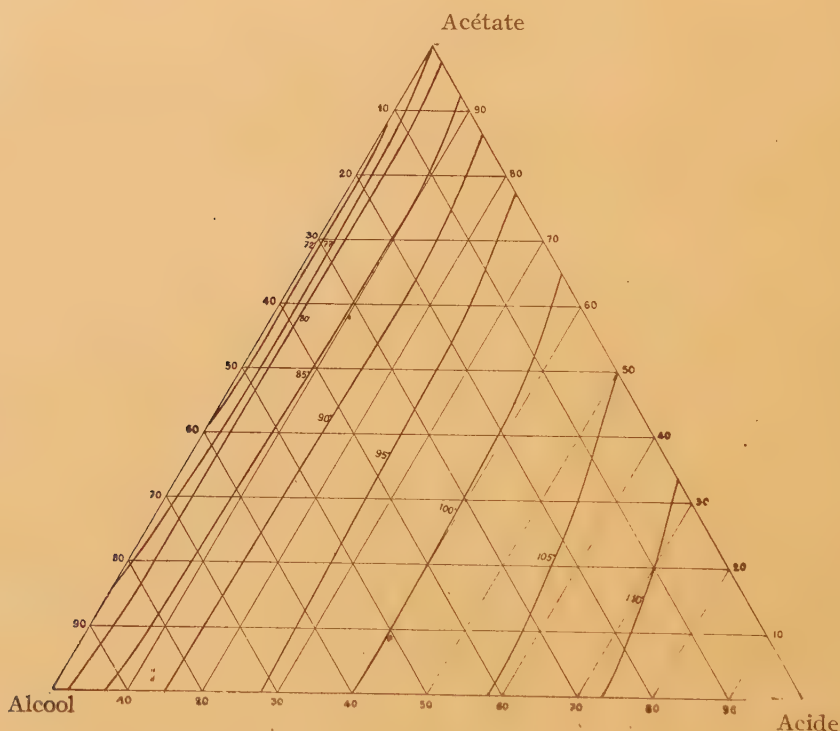


FIG. 20.

Courbes de rosée.

d'ébullition et de rosée pour ce système sont simples et ne présentent pas de singularité.

Les courbes de rosée sans être absolument rectilignes se rapprochent beaucoup de droites.

Système eau, alcool, acide.

Enfin, les figures 21 et 22 sont les courbes d'ébullition et de rosée du système eau, alcool, acide.

Comme on le voit sur le tableau, où sont rassemblés nos

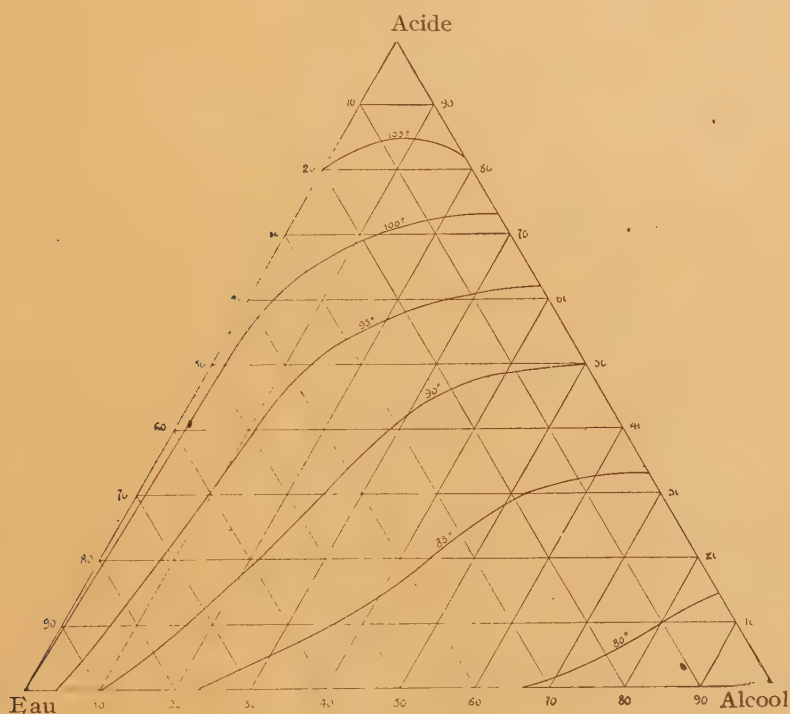


FIG. 21.

Courbes d'ébullition.

résultats, les mélanges, eau, alcool, acide contiennent toujours après ébullition, une certaine quantité d'acétate. Ce pour cent d'acétate qui est faible dans les liquides (2 à 5 % pour nos expériences) est beaucoup plus grand dans la vapeur où il peut atteindre 12 à 15 %.

Pour construire nos courbes, nous avons dû extrapoler jusqu'à la teneur 0 % en acétate nos résultats expérimentaux.

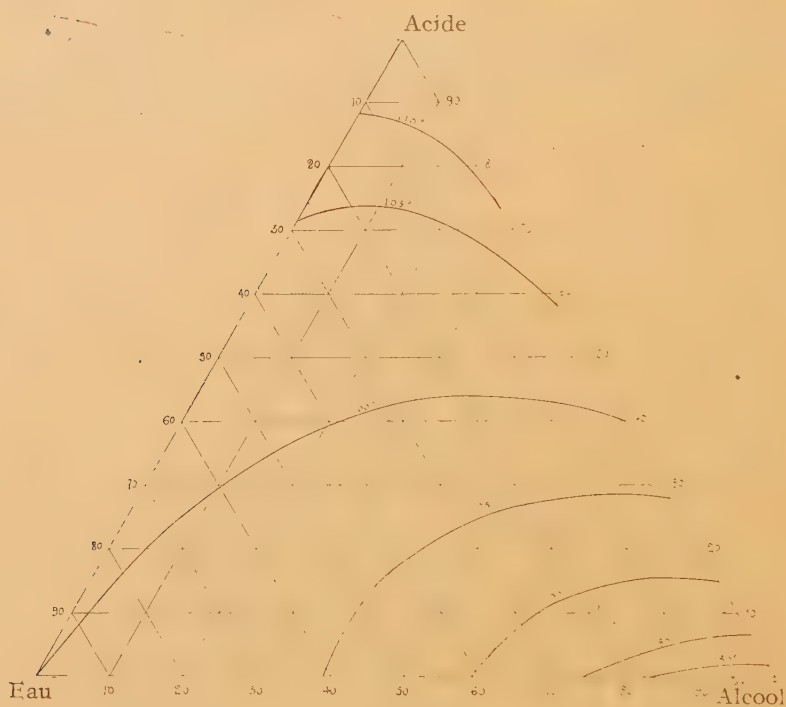


FIG. 22.

Courbes de rosée.

Système quaternaire.

Les figures 23, 24, 25 et 26 sont les sections des nappes d'ébul-

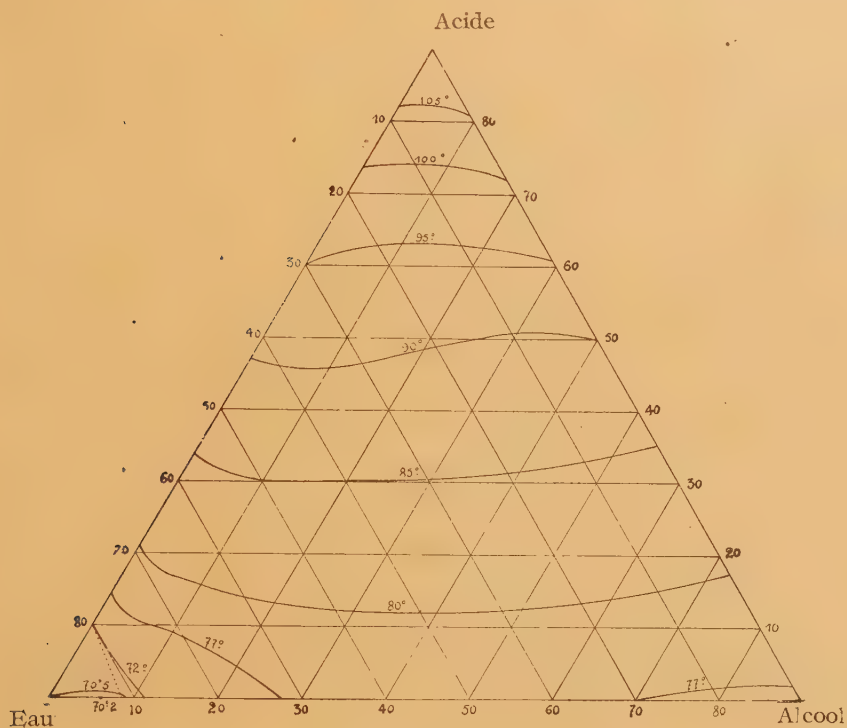


FIG. 23.

Traces des nappes d'ébullition sur le plan 10 % acétate.

lition pour les mélanges quaternaires par les plans 10 %, 25 %, 50 % et 70 % d'acétate.

Les courbes 27, 38, 29 et 30 sont les sections des nappes de rosée dans le tétraèdre de référence par les mêmes plans

parallèles à la face alcool-eau-acide, et passant par les points 10 %, 25 %, 50 %, 70 % d'acétate, de l'arête acide-acétate, par exemple.

En préparant les mélanges quaternaires que nous avons

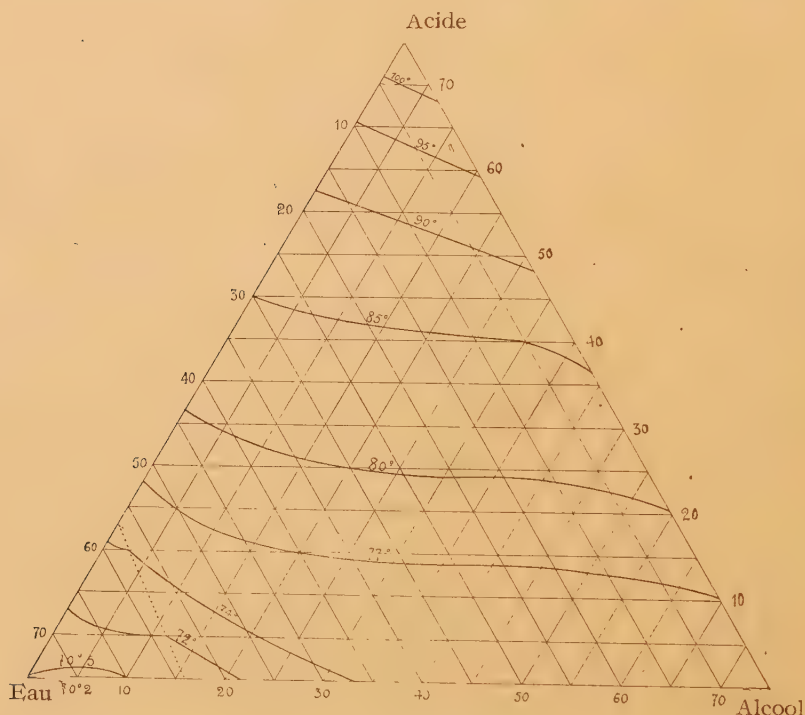


FIG. 24.

Traces sur le plan 25 % acétate des nappes d'ébullition.

étudiés, nous avons choisis des mélanges représentés par des points des plans que nous venons d'indiquer. Mais pendant l'expérience, la composition du liquide était modifiée par saponification ou par estérification, de sorte que les points représentatifs des mélanges, que nous avons étudiés, étaient non

plus dans les plans 10, 25, 50 et 70 % d'acétate, mais légèrement au-dessous ou au-dessus de ces plans. Pour construire les courbes d'ébullition nous avons interpolé nos résultats expérimentaux.

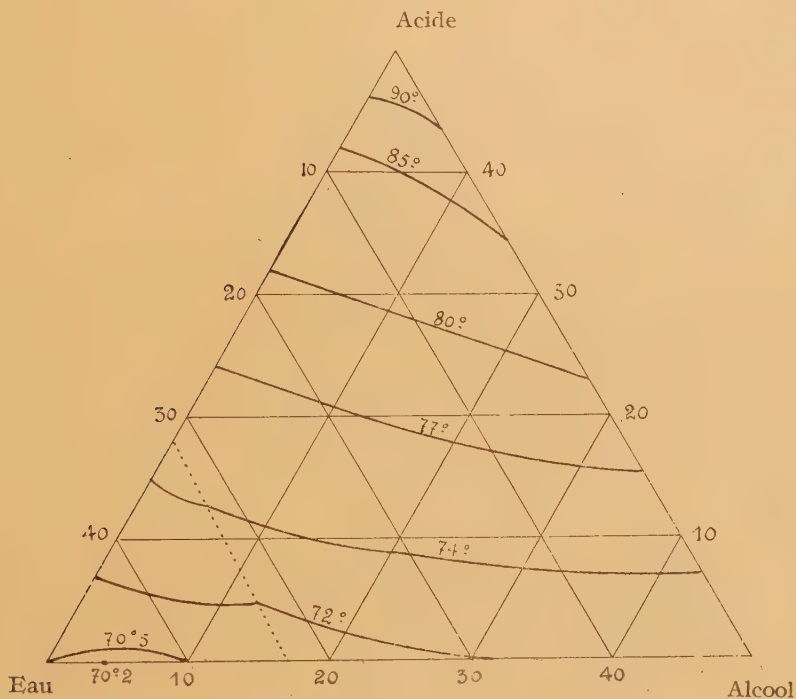


FIG. 25.

Traces des nappes d'ébullition sur le plan 50 % acétate.

Les points représentatifs de la composition de la vapeur se plaçaient naturellement loin des plans où nous avons choisi nos mélanges liquides.

Pour construire les courbes de rosées, nous avons construit ces courbes dans les divers plans parallèles à la face eau-alcool-

acide, dans lesquels nous avons des points représentatifs de la composition de la vapeur ; de la forme des courbes, ainsi construites, nous avons déduit la forme des sections planes des nappes de rosée par les plans 10, 25, 50 et 70 % d'acétate.

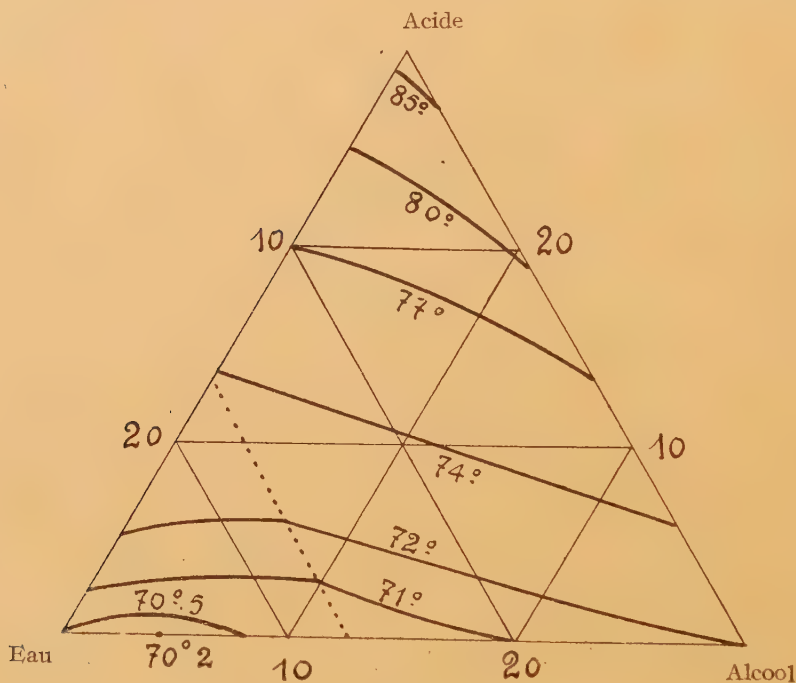


FIG. 26.

Traces des nappes d'ébullition sur le plan 70 % acétate.

Nous donnons donc les courbes des figures 23 à 30, à titre indicatif ; ces courbes permettent d'imaginer l'allure des nappes d'ébullition et de rosée à l'intérieur du tétraèdre. Nous ne prétendons pas donner avec précision la forme de ces nappes, mais plutôt leur allure.

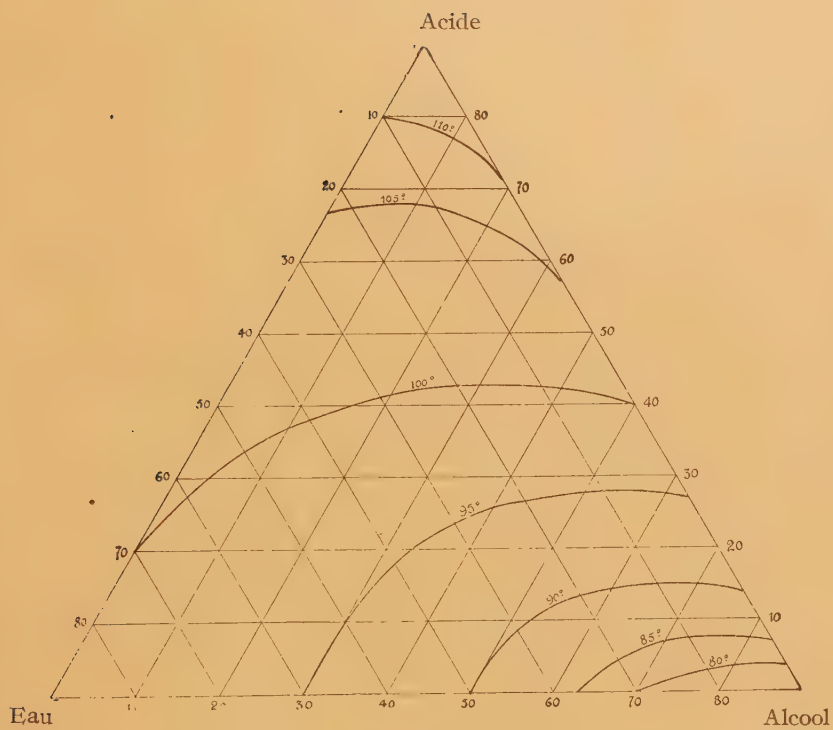


FIG. 27.

Traces des nappes de rosée sur le plan 10 % acétate.

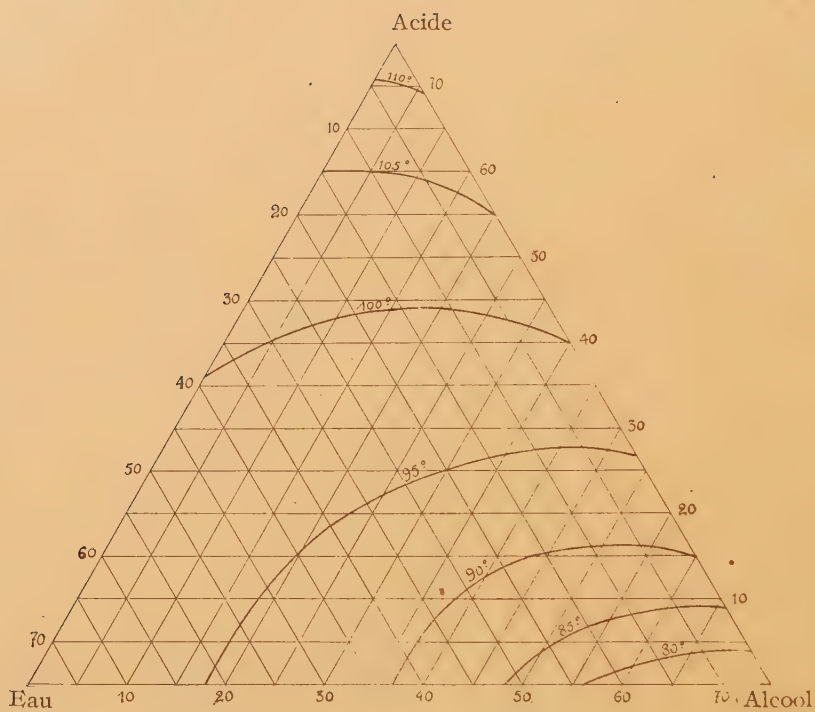


FIG. 28.

Traces des nappes de rosée sur le plan 25 % acétate.

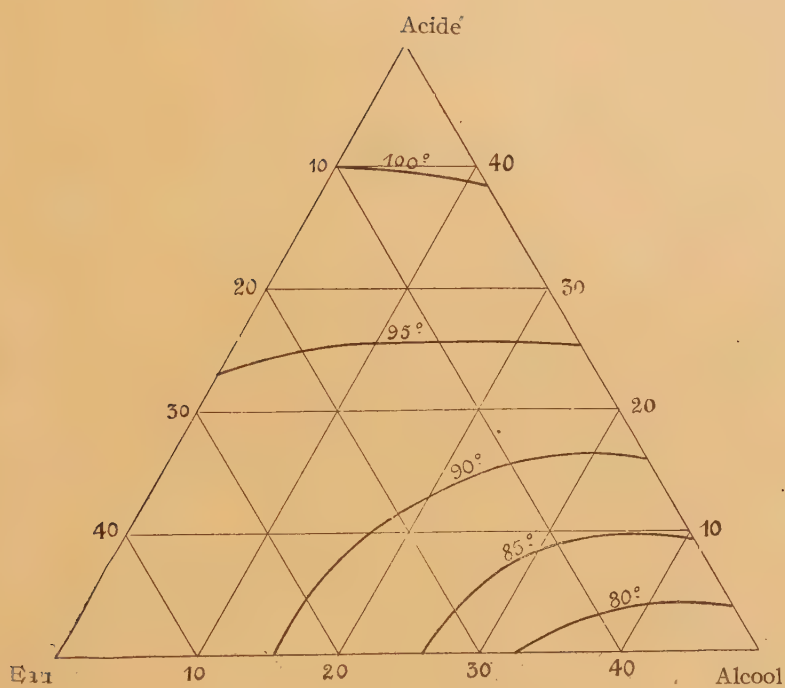


FIG. 29.

Traces des nappes de rosée sur le plan 50 % acétate.

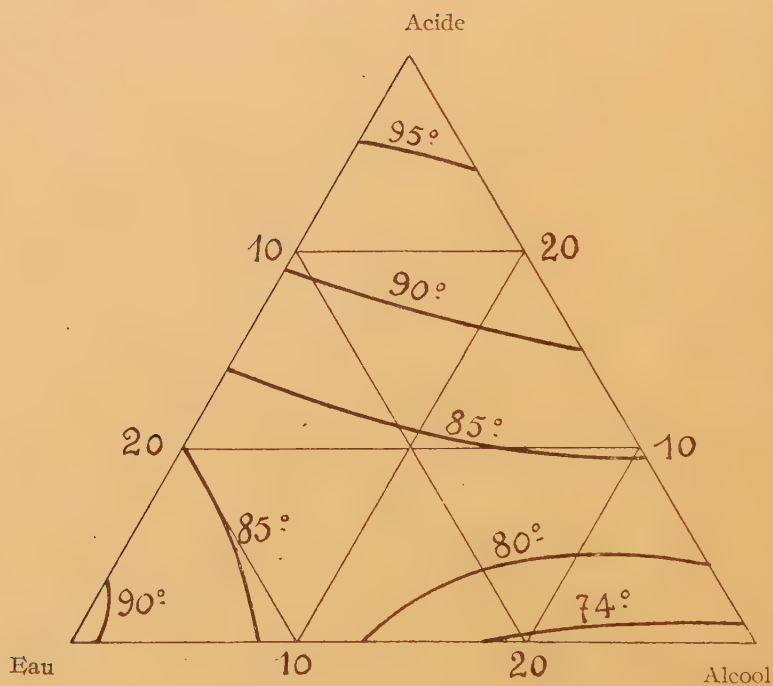


FIG. 30.

Traces des nappes de rosée sus le plan 70 % acétate.

SOLUTIONS IDÉALES

On démontre aisément (38), que dans le cas de trois corps A, B, C, donnant une solution pratiquement idéale, quand la composition des mélanges est exprimée en molécule, les lignes isothermes et isobares de rosée et d'ébullition se confondent pratiquement avec des droites, les lignes d'ébullition et de rosée correspondantes, étant coupées par une même droite conjuguée dans des rapports pratiquement égaux (38). C'est-à-dire, que les nappes isothermes ou isobares d'ébullition de rosée sont des surfaces réglées, dont les génératrices sont parallèles au plan des compositions. Évidemment si au lieu d'exprimer la composition des mélanges en pour cent moléculaires, nous l'exprimons en pour cent pondéraux, les courbes d'ébullition et de rosée, isothermes ou isobares, resteront des droites, leur position seule sur le triangle des compositions étant modifiée.

Si donc, pour les quatre systèmes ternaires, que nous avons étudiés, il y a une région pour laquelle les solutions sont idéales ou du moins se rapprochent de solutions idéales, les courbes isobares d'ébullition et de rosée, correspondant à cette région, se rapprocheront simultanément de droites.

On voit sur les figures 15 et 17, que pour les systèmes eau, acétate, alcool et eau, acétate, acide, les courbes d'ébullition, au voisinage du point critique, présentent une partie nettement rectiligne. Mais on voit aussi sur les figures 16 et 18, que les courbes de rosée, qui correspondent à ces courbes d'ébullition rectilignes, sont loin d'être des droites. Par conséquent, nous ne pouvons pas dire que nous avons dans cette région des solutions qui se rapprochent des solutions idéales.

Pour le système alcool, acide, acétate (qui ne présente pas de zone de miscibilité partielle), les courbes de rosée (fig. 20)

(38) Gay, *Cours de Chimie Physique*, tome II, livre I, pages 210 et suivantes, Paris Hermann édit., 1934.

(39) Gay, *loc. cit.*, p. 214.

se rapprochent beaucoup de droites, mais ici ce sont les courbes d'ébullition (fig. 19) qui ne sont pas des droites, et par suite on ne peut parler de solutions pratiquement idéales.

Enfin, pour le système eau, alcool, acide (corps miscibles en toutes proportions), ni les courbes d'ébullition (fig. 21), ni celle de rosée (fig. 22), ne se rapprochent de droites.

Pour les mélanges quaternaires on peut démontrer que les nappes isothermes ou isobares d'ébullition et de rosée sont des plans dans le cas de solutions idéales (40).

Soit un mélange des constituants A, B, C, D formant une solution pratiquement idéale. Considérons trois des mélanges binaires, AB, AC, AD par exemple, présentant à la même température la même tension de vapeur totale P.

Si P_A , P_B , P_C , P_D , sont les tensions de vapeur des constituants purs à la température considérée ; X_1 et Y_1 , x_1 et y_1 , les teneurs moléculaires des constituants A et B des deux phases liquide et vapeur en équilibre mutuel du mélange AB, X_2 et Z_2 , x_2 et z_2 les teneurs moléculaires des constituants A et C, de chacune des deux phases liquide et vapeur du mélange AC et X_3 et T_3 , x_3 et t_3 les teneurs moléculaires des constituants A et D de chacune des phases liquide et vapeur du mélange AD, on a, puisque les trois mélanges binaires sont solutions idéales, les relations.

$$\left\{ \begin{array}{l} P = P_A X_1 + P_B Y_1 \\ x_1 = \frac{P_A X_1}{P} \\ y_1 = \frac{P_B Y_1}{P} \end{array} \right. \quad 2 \left\{ \begin{array}{l} P = P_A X_2 + P_C Z_2 \\ x_2 = \frac{P_A X_2}{P} \\ z_2 = \frac{P_C Z_2}{P} \end{array} \right. \quad 3 \left\{ \begin{array}{l} P = P_A X_3 + P_D T_3 \\ x_3 = \frac{P_A X_3}{P} \\ t_3 = \frac{P_D T_3}{P} \end{array} \right.$$

(40) Cette démonstration est la répétition, pour le cas d'un système quaternaire, de celle donnée par Gay dans son cours de Chimie physique, dans le cas de solution idéale pour un système ternaire.

Mélangons les trois phases liquides d'une part et les trois phases vapeurs d'autre part, à raison de m_1 molécules-grammes de la première phase, m_2 molécules-grammes de la deuxième et m_3 molécules-grammes de la troisième.

Les deux nouveaux mélanges liquide et vapeur, ainsi obtenus, sont en équilibre mutuel à la température considérée et sous la pression totale P considérée

Leur composition respective est donc :

$$X = \frac{m_1 X_1 + m_2 X_2 + m_3 X_3}{m_1 + m_2 + m_3}, \quad Y = \frac{m_1 Y_1}{m_1 + m_2 + m_3},$$

$$Z = \frac{m_2 Z_2}{m_1 + m_2 + m_3}, \quad T = \frac{m_3 T_3}{m_1 + m_2 + m_3}$$

pour le liquide

$$x = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3}{m_1 + m_2 + m_3}, \quad y = \frac{m_1 y_1}{m_1 + m_2 + m_3},$$

$$z = \frac{m_2 z_2}{m_1 + m_2 + m_3}, \quad t = \frac{m_3 t_3}{m_1 + m_2 + m_3}$$

pour la vapeur

et leur pression d'équilibre,

$$P = P_A X + P_B Y + P_C Z + P_D T$$

Or, si nous multiplions chacune des relations 1 par $\frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3}$ chacune des relations 2 par $\frac{m_2}{m_1 + m_2 + m_3}$ et chacune des relations 3 par $\frac{m_3}{m_1 + m_2 + m_3}$ et si nous faisons leur somme deux à deux (à l'exception des trois dernières), nous avons bien

$$P = \frac{P_A (m_I X_I + m_2 X_2 + m_3 X_3) + P_B m_I Y_I + P_C m_2 Z_2 + P_D m_3}{m_I + m_2 + m_3}$$

$$P = P_A X + P_B Y + P_C Z + P_D T$$

$$x = \frac{m_I x_I + m_2 x_2 + m_3 x_3}{m_I + m_2 + m_3} = \frac{P_A}{P} \cdot \frac{m_I X_I + m_2 X_2 + m_3 X_3}{m_I + m_2 + m_3} = \frac{P_A}{P}$$

$$y = \frac{m_I y_I}{m_I + m_2 + m_3} = \frac{P_B}{P} \cdot \frac{m_I Y_I}{m_I + m_2 + m_3} = \frac{P_B}{P} \cdot Y$$

$$z = \frac{m_2 z_2}{m_I + m_2 + m_3} = \frac{P_C}{P} \cdot \frac{m_2 Z_2}{m_I + m_2 + m_3} = \frac{P_C}{P} \cdot Z$$

$$t = \frac{m_3 t_3}{m_I + m_2 + m_3} = \frac{P_D}{P} \cdot \frac{m_3 T_3}{m_I + m_2 + m_3} = \frac{P_D}{P} \cdot T$$

Le mélange quaternaire obtenu est donc solution idéale. Les points représentatifs de deux phases en équilibre sont dans les deux plans passant par les points représentatifs sur les arêtes du tétraèdre des phases liquides et vapeurs initiales.

De sorte que, dans le cas d'un mélange quaternaire, formant une solution idéale, les nappes isothermes et isobares d'ébullition et de rosée sont des plans et que les traces de ces nappes sur un plan quelconque seront des droites, que l'on considère les compositions pondérales ou les compositions moléculaires.

Il suffit d'examiner les figures 23, 24, 25 et 26 pour les traces des nappes d'ébullition, les figures 27, 28, 29 et 30 pour les traces des nappes de rosée, pour constater qu'il ne saurait être question, pour le système eau, alcool, acide acétique, acétate d'éthyle, de mélanges quaternaires se rapprochant des solutions idéales.

Dès lors, il semble que l'on ne puisse formuler une conclusion plus juste que celle de Gay dans son cours de chimie physique (41).

Dans le cas de l'estérification, la loi d'action de masse n'a qu'une valeur empirique; la vérification expérimentale de la fixité de la constante K d'équilibre ne peut constituer une vérification de la théorie.

Equilibre d'estérification en phase vapeur.

Ici l'application de la loi d'action de masse ne soulève plus d'objection, car nous sommes en milieu homogène gazeux.

Il était intéressant de vérifier si dans ce cas la loi d'action de masse s'appliquait et si la constante d'équilibre

$$K = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}$$

était bien constante.

Edgar et Schuyler (42), en analysant les vapeurs en équilibre avec un mélange d'alcool éthylique, d'acide acétique, d'eau et d'acétate d'éthyle en équilibre chimique, ont trouvé entre 72°6 et 77°6 pour :

$$K = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

la valeur moyenne 450 ± 100 et entre 52°2 et 56°2 des valeurs variant entre 273 et 888.

Zwietoslawski et Poznanski (43) ont obtenu par la même

(41) Gay, *Cours de Chimie physique*, tome II, livre II, page 402, Paris, Hermann et Cie, édit. 1934.

(42) Edgar et W. H. Schuyler, *J. Am. Chem. soc.*, 1924-46-64.

(43) Zwietoslawski et Poznanski *Roczniki Chem.*, 1928-8, 527 et C. R. 1927-184-92.

méthode entre 60° et 90° K = $59^{\circ} \pm 12$; et Frolich, Carpenter et Knox (44) ont obtenu entre 280° et 300° la valeur moyenne 56 ± 16 en employant une méthode dynamique.

Nous avons à notre tour fait quelques déterminations.

On sait que si, à un mélange d'acide acétique et d'alcool éthylique, on ajoute une trace de catalyseur, la limite d'estérification n'est pas changée, mais que la vitesse de réaction est accrue de telle sorte que l'équilibre peut être atteint en quelques heures (45).

Nous avons vérifié en particulier que, si à un mélange contenant une molécule-gramme d'acide acétique, une molécule-gramme d'alcool éthylique et onze molécules-grammes d'eau, on ajoute 0,1 % d'acide sulfurique, l'équilibre est atteint en 8 ou 9 heures, quand on chauffe le mélange à l'ébullition.

Nous avons donc opéré de la façon suivante :

Dans une série de ballons munis de réfrigérants à reflux, nous avons fait bouillir, pendant 15 à 18 heures, divers mélanges d'eau, d'alcool et d'acide acétique additionnés de 0,1 % d'acide sulfurique.

Au bout de ce temps chaque mélange était refroidi. Un dosage acidimétrique nous permettait de vérifier, que l'équilibre chimique était atteint, et de calculer la composition du mélange à l'équilibre.

Nous transvasions le liquide dans l'appareil qui nous avait servi pour nos précédentes mesures.

Le mélange était porté à l'ébullition, et lorsque la température était bien fixe, nous prélevions une partie des vapeurs qui étaient en équilibre chimique, puisqu'elles étaient en équilibre avec un liquide lui-même en équilibre chimique, et ces vapeurs étaient analysées.

(44) Frolich Carpenter et Knox, *J. chem. Chem. soc.*, 1930-52-1565.

(45) Berthelot, *Bull. soc. chim.*, 1879, 31, 341.

TABIEAU XIV

LIQUIDE				VAPEUR				Temp. d'ébul- lition	K (1)
Composition initiale		Composition à l'équilibre		Alcool	Acide	Eau	Acétate		
Alcool	Acide	Eau		Alcool	Acide	Eau	Acétate		
—	—	—	—	—	—	—	—		
0,593	0,615	7,598		0,056	0,293	1,761	0,542	93°7	0,0173
				0,434	0,035	1,118	0,642	83°7	0,0197
2,384	0,304	4,031		1,182	0,0043	0,983	0,314	79°2	0,0164
0,863	0,998	5,566		0,354	0,040	0,988	0,7225	81°6	0,0198
1,289	0,660	5,566		0,6172	0,013	0,816	0,637	79°5	0,0156

$$(1) \quad K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}$$

Les compositions sont exprimées en molécules-grammes pour cent grammes de mélange.

$$\text{Pour calculer } K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}$$

nous avons admis que l'acide acétique était entièrement à l'état de molécule simple dans les vapeurs, car nous avons vérifié, à l'aide des résultats de Wrewsky, Miscenco et Muromserv (46) qui ont étudié l'équilibre



que la teneur des vapeurs en molécules doubles était pratiquement nulle.

Nous avons donc $K = 0,0177 \pm 0,0021$, valeur qui donne $1/K = 57,3 \pm 7$, valeur très voisine de celle obtenue par Zwietoslawski. La précision est satisfaisante si l'on considère les difficultés expérimentales.

Equilibre d'estérification en phase liquide et loi d'action de masse

Considérons le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]} \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ dans chacune des deux phases liquide et vapeur en équilibre physique. Il n'est pas nécessaire que l'équilibre chimique soit réalisé dans ces phases. Appelons K_l et K_v les valeurs de ce rapport pour chacune de ces deux phases.

Quand l'équilibre chimique est réalisé dans la phase liquide et, par suite, dans sa vapeur, seule la constance de K_v est la conséquence d'une nécessité théorique.

(46) Wrewsky, Miscenco et Muromsew. *Z. Phys. Chem.* 1928, 133-362.

En fait, l'expérience montre que, non seulement K_v est pratiquement constant : $K_v = 0,0177 \pm 0,0021$, mais qu'il en est encore ainsi de K_l : $K_l = 0,265 \pm 0,045$. Il en est donc de même du rapport $\frac{K_l}{K_v} = K$, que nous avons trouvé égal à $12,5 \pm 2,5$.

Mais l'expérience montre de plus, dans le cas présent, que, lorsque l'équilibre chimique n'est pas réalisé dans le système des deux phases (en équilibre physique l'une par rapport à l'autre), et bien que K_l et K_v varient alors beaucoup avec la composition du liquide, leur rapport, K , ne varie qu'entre des limites assez rapprochées, comme on le voit sur le tableau ci-après.

(Nous avons établi ce tableau, à l'aide des résultats obtenus dans nos expériences de distillation, c'est-à-dire à pression constante. Quoique la chaleur d'estérification en phase vapeur soit négligeable, comme elle l'est en phase liquide (47), nous avons corrigé les K_v à l'aide de la formule

$$\Delta \text{Log } K = - \frac{EQ}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right)$$

pour les ramener à la température constante 80°.)

(47) La chaleur d'estérification en phase vapeur peut se calculer approximativement à partir de la chaleur d'estérification en phase liquide — 2 c. environ et des chaleurs de vaporisation des quatre corps alcool, acide, acétate et eau qui sont à 80°, — 9 c. 5, — 5 c. 4, — 7 c. 5 et 9 c. 9. On obtient ainsi — 4 c. 5 pour la chaleur d'estérification en phase vapeur, en négligeant les chaleurs de mélange des constituants à l'état liquide.

TABIEAU XV

Liquide

Vapeur

Acétate	Alcool	Acide	Eau	Kl	Acétate	Alcool	Acide	Eau	Kv	Kt Kt
0,101	0,860	0,456	1,338	2,8	0,354	1,039	0,068	0,938	0,22	12,7
0,104	0,470	0,226	3,077	0,337	0,645	0,565	0,020	0,888	0,020	16,8
0,101	0,267	0,135	3,927	0,090	0,849	0,276	0,010	0,666	0,00477	19,0
0,126	0,643	0,815	0,577	7,20	0,376	0,917	0,222	0,633	0,99	7,2
0,115	0,524	0,688	1,355	2,3	0,4545	0,697	0,151	1,044	0,25	9,2
0,107	0,417	0,521	2,227	0,91	0,5454	0,569	0,085	1,144	0,084	10,8
0,104	0,284	0,363	3,100	0,322	0,707	0,384	0,043	0,961	0,0251	12,8
0,103	0,171	0,203	3,933	0,080	0,854	0,204	0,020	0,718	0,00581	13,7
0,105	0,134	0,496	3,038	0,20	0,760	0,167	0,083	1,133	0,0164	12,2
0,095	0,069	0,303	3,900	0,029	0,913	0,086	0,030	0,766	0,0037	8,0
0,791	0,284	0,115	0,577	0,071	0,899	0,250	0,010	0,483	0,0049	11,4
0,792	0,358	0,140	0,300	0,21	0,878	0,350	0,013	0,327	0,0137	15,3
0,550	0,267	0,486	0,561	0,42	0,863	0,234	0,075	0,483	0,042	10,0
0,253	0,302	0,368	2,316	0,19	0,800	0,295	0,030	0,780	0,0136	13,9
0,285	0,110	0,115	3,494	0,127	0,979	0,071	0,007	0,562	0,00078	16,3
0,289	0,222	0,695	1,255	0,425	0,739	0,243	0,145	0,833	0,062	6,8
0,271	0,161	0,546	1,994	0,16	0,819	0,141	0,075	0,938	0,0144	11,1
0,280	0,126	0,445	2,377	0,073	0,895	0,098	0,040	0,794	0,00538	13,5
0,560	0,691	0,218	0,322	0,83	0,751	0,610	0,020	0,255	0,060	13,8
0,561	0,624	0,160	0,683	0,26	0,775	0,500	0,015	0,442	0,0187	13,9
0,557	0,463	0,153	1,133	0,11	0,842	0,343	0,010	0,527	0,00683	16,1
0,568	0,193	0,060	2,083	0,098	0,955	0,132	0,003	0,533	0,0075	13,0
0,562	0,482	0,330	0,472	0,60	0,795	0,460	0,040	0,355	0,060	10,0
0,548	0,443	0,348	0,577	0,18	0,820	0,387	0,038	0,433	0,039	12,4
0,554	0,330	0,265	1,127	0,14	0,875	0,254	0,020	0,561	0,0092	15,2
0,561	0,471	0,300	0,472	0,53	0,863	0,267	0,063	0,138	0,0445	11,9
0,276	1,126	0,230	0,561	1,67	0,512	1,002	0,016	0,433	0,069	24,2
0,277	0,930	0,196	1,166	0,56	0,579	0,800	0,015	0,627	0,0332	16,8
0,267	0,600	0,113	2,338	0,10	0,776	0,450	0,005	0,594	0,00443	22,5
0,281	0,836	0,443	0,572	2,3	0,562	0,852	0,058	0,400	0,219	10,5
0,277	0,656	0,358	1,327	0,63	0,638	0,619	0,031	0,744	0,040	15,0
0,275	0,526	0,276	1,944	0,265	0,722	0,441	0,020	0,744	0,0153	17,3
0,282	0,171	0,081	3,466	0,014	0,958	0,125	0,003	0,511	0,0006	23,3
0,286	0,554	0,653	0,555	1,66	0,618	0,619	0,120	0,550	0,236	7,0
0,278	0,450	0,540	1,244	0,702	0,690	0,430	0,105	0,727	0,101	6,9

Les compositions sont exprimées en molécules grammes pour cent grammes de mélange.

On voit donc que le rapport $\frac{K_1}{K_v}$ peut être considéré comme pratiquement constant (48), dans un domaine qui dépasse largement la région du tétraèdre de référence, qui correspond aux mélanges en équilibre chimique.

Cette constance fortuite du rapport $\frac{K_1}{K_v}$ explique, pourquoi la loi d'action de masse s'applique à la phase liquide : la constance nécessaire de K_v (la théorie des équilibres chimiques s'appliquant sans restriction aux mélanges gazeux) entraîne celle de K_1 .

Il s'ensuit donc, que la loi de Guldberg et Waage s'applique en milieu homogène liquide : 1^o quand on a affaire à une solution quasi-idéale, ce qui n'est pas le cas de l'estérification ; 2^o quand, par une coïncidence fortuite, dans une large région comprenant celle où il y a équilibre chimique, on a $\frac{K_1}{K_v} = \text{Ctte.}$ C'est ce qui est pratiquement réalisé dans le cas qui nous occupe.

(48) Dans la mesure même, où, lorsqu'il y a équilibre chimique
 $\frac{K_1}{K_v} = \frac{0,265 \pm 0,545}{0,0122 \pm 0,0021}$ est constant

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

En résumé, nous avons étudié la surface de louche des deux systèmes ternaires eau, alcool, acétate et eau, acide, acétate et les nappes de louche du système quaternaire, eau, alcool, acide, acétate à 0° , 15° et 30° .

Nous avons étudié les densités du système eau, acide acétique, alcool éthylique, acétate d'éthyle et construit des courbes qui facilitent l'analyse des mélanges de ces quatre corps.

Nous avons étudié les nappes d'ébullition et de rosée à la pression normale pour les quatre systèmes ternaires et pour le système quaternaire que peuvent former les quatre constituants eau, acétate d'éthyle, alcool éthylique, acide acétique, et nous avons établi, que la loi d'action de masse dans le cas de l'estérification, n'avait qu'une valeur empirique, et que l'estérification ne pouvait servir à vérifier expérimentalement la théorie.

Enfin, nous avons vérifié la valeur de la constante d'équilibre d'estérification dans le cas de l'acide acétique et de l'alcool éthylique, dans la phase vapeur, et expliqué pourquoi la loi d'action de masse s'applique en phase liquide.

AUTEURS CITÉS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

- Alinari. *Annali chim. appl.*, 20-159, 1930. (19)
- Bancroft. *Phys. Rev.*, 3. (8)
- Barbandy. *Thèse de doctorat*, Paris, 1925, pages 55-56. (13)
- — — — — page 42. (34)
- Berthelot. *Bull. soc. chim.*, 31-341, 1879. (45)
- Doroszewsky et Polansky. *Z. f. phys. Chem.*, 73-192, 1910. (26)
- Edgar et Schuyler. *J. Am. chem. soc.*, 46-64, 1924. (42)
- Evans. *Ind. and. Eng. Chem.* t. 8, p. 201, 1916. (29)
- Fischer et Schmidt. *B. d. D. Ch. G.*, 57-693, 1926 et 59-679, 1927. (10)
- Frolich, Carpenter et Knox. *J. Am. Ch. soc.*, 52-1565, 1930. (44)
- Gay. *Cours de Chimie Physique*, Hermann, Paris 1934.
- tome II, livre II, p. 390. (3)
- tome II, livre I, page 210 et suiv. (38)
- tome II, livre I, p. 214. (39)
- tome II, livre II, p. 404. (41)
- Gay et Perrakis. *J. Chim. Phys.* t. 22, p. 170, 1925. (35)
- Glastone et ses collaborateurs. *J. Chem. soc.*, 127-2660, 1925. (5)
- Le Bel. *C. R.*, 88-912. (31)
- Linebarger. *J. Am. Chem. soc.*, 17-615-630, 1895. (1)
- Chem. News*, 70-52, 1894. (1)
- Chem. News*, 72-167-182-196-212-231-238-250 263, 1895(1)
- Fortsch. d. Phy.*, 51 (2), 387, 1895. (1)

- Merrimann. *J. Chem. soc.*, 103-1776-1784, 1913 (4) (12)
103-628, 1913. (18) (28)
- Mund et Heim. *Bull. soc. Chim. belge*, 41-349, 1932. (20)
- Noyes et Wurfel. *Am. Chem. soc.*, 23-463, 1901. (24)
- Perkin. *J. Chem. soc.*, 54-492, 1884 (14)
- Pascal, Dupuy, Ero et Garnier. *Bull. Soc. Chim.*, 29-9, 1921 (36)
- Protolongo. *Atti. accad. di Lincei* 305-421, 1921 (30)
- Ramsay et Young. *Phil. Trans.*, 177-155, 1886 (17)
- Lord Rayleigh. *Phil. Mag.*, (6^e s.) t. 4, p. 521, 1902 (23)
- Rosanoff, Bacon et Schulze. *J. Am. Chem. soc.*, 36-1993, 1914 (33)
- Rosanoff et Bacon. *J. Am. Chem. soc.*, 37-301, 1915 (33)
- Rosanoff, Schulze et Dumphy. *J. Am. Chem. soc.*, 37-1072, 1915. (33)
- Schlesinger et Kubasowa. *Z. f. phys. Chem.* 142-25, 1929 (6)
- Schmitt. *J. soc. Chim. russe.* 62-1847, 1930 (37)
- Seidell. *Bull.* 67, *Hygienic Laboratory U. S.* (7)
Public Health Service, 1910
- Sorel. *Distillation et rectification industrielles*, page 42, 1899 (22)
- Timmermann et Hernault-Roland. *J. Chim. Phys.*, 37-425, 1930 (9)
- Wade et Merriman. *J. Chem. soc.*, 1012-2433, 1912 (11)
J. Chem. soc., 87-1657, 1905 (16)
J. Chem. soc., 99-637, 1911 (27)
- Wresky. *Zeit. f. Phys. Chem.*, 81-1-30, 1912 (32)
- Young et Forthey. *J. Chem. soc.*, 81-717, 1902 (25)
- Young et Thomas. *J. Chem. soc.*, 63-1216, 1893 (15)
- Zawidzki. *Zeit. f. Phys. Chem.*, 35-125, 1900 (2)
- Zwietoslawski et Posnansky. *Roczniki Chem.* (43)
8-527, 1928 et C. R. 184-92, 1927.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction et Généralités	7
Solutions idéales	8
Représentation graphique	10

CHAPITRE PREMIER

Courbes et nappes de trouble	13
Nappes de trouble	13
Systèmes ternaires	15
Système quaternaire	15
Trouble des systèmes ternaires au point d'ébullition	19
Couches conjuguées ..	20

CHAPITRE SECOND

Densités	23
Systèmes ternaires	26
Systèmes quaternaires	34
Analyse des mélanges d'eau, d'ester, d'acide et d'alcool.	42

CHAPITRE TROISIÈME

Courbes et nappes d'ébullition et de rosée	45
Système eau, alcool, acétate	54
Système eau, acétate, acide	59
Système alcool, acide, acétate	62
Système eau, alcool, acide	63
Système quaternaire	65
Solutions idéales	73
Equilibre d'estérification en phase vapeur	77
Equilibre d'estérification en phase liquide et loi d'action de masse	80
 Résumé et Conclusion	 85
 Bibliographie	 87

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Application de l'Effet Raman en Chimie organique : mélanges et isomérie.

Vu et approuvé :

Montpellier, le 7 Juillet 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Marcel GODECHOT

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 7 Juillet 1938.

*Le Recteur d'Académie
de Montpellier :*

PARISELLE.

